

DE

N° 541

LA GLYCÉRINE

AU POINT DE VUE

CHIMIQUE ET PHARMACEUTIQUE

SYNTHÈSE

Présentée et publiquement soutenue à l'École supérieure de Pharmacie de Montpellier

LE 27 NOVEMBRE 1893

PAR

Joseph-Hippolyte ALBIGÈS

Né à Cette, le 14 février 1867

ÉTUDIANT EN MÉDECINE

Pour obtenir le grade de Pharmacien de 1^{re} classe

MONTPELLIER

IMPRIMERIE GUTAVE FIRMIN ET MONTANE

(Ancien Hôtel de la Faculté des Sciences)

1893

École Supérieure de Pharmacie de Montpellier

Professeurs

MM.

J.-E. DIACON (I. P. ☞), DIRECTEUR	<i>Chimie générale.</i>
F. JEANJEAN (I. P. ☞)	<i>Chimie analytique et Toxicologie.</i>
L. COURCHET (A. ☞)	{ <i>Histoire naturelle des médicaments</i> <i>Botanique.</i>
G. MASSOL (A. ☞)	<i>Physique.</i>
F. GAY (A. ☞)	<i>Pharmacie.</i>

Cours complémentaires et auxiliaires

MM.

ASTRE, chargé du cours	<i>Chimie minérale.</i>
IMBERT, chargé du cours. . . . :	<i>Minéralogie et Hydrologie.</i>
PLANCHON, chargé du cours. . .	<i>Matière médicale.</i>
GAY, professeur	<i>Organographie.</i>
ASTRE, agrégé	<i>Pharmacie chimique.</i>

Agrégés

MM. N...

N...

C. ASTRE (A. ☞), chargé des fonctions.

Secrétaire H. GOT (I. P. ☞).

Secrétaire honoraire : F.-J. BLAISE (I. P. ☞).

NOTA. — L'École de Pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les Candidats, dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.

A MON PÈRE

A MA MÈRE

A MES FRÈRES

A MA SŒUR

A ma cousine Augustine

A mon cousin Ernest

J. ALBIGÈS.

A Monsieur C. ASTRE

PROFESSEUR DE CHIMIE MINÉRALE

Hommage respectueux.

A TOUS MES MAITRES

MEIS ET AMICIS

J. ALBIGÈS.

INTRODUCTION

Nous nous sommes proposé d'étudier la glycérine au point de vue chimique et pharmaceutique, en laissant de côté l'étude des dérivés nombreux qu'elle fournit. Nous avons essayé d'indiquer le plus clairement possible les travaux dont ce corps a été l'objet. Nous avons exposé les diverses méthodes de dosage qui ont été proposées. Par suite, nous avons été amené à scinder notre étude en trois parties : 1° de la glycérine au point de vue chimique, 2° dosage de la glycérine, 3° de la glycérine au point de vue pharmaceutique.

Avant d'entrer dans l'étude de notre sujet, nous prions nos maîtres, Monsieur Astre et Monsieur Gay, de vouloir bien accepter nos remerciements pour les conseils qu'ils ont bien voulu nous prodiguer au sujet de notre travail. Nous serions heureux que cette étude pût leur prouver que nous les avons bien compris.

Enfin nous présentons l'hommage de notre reconnaissance à tous nos Maîtres de l'Ecole supérieure de Pharmacie de Montpellier, pour le précieux enseignement que nous avons reçu à leur école.

DE
LA GLYCÉRINE

AU POINT DE VUE
CHIMIQUE ET PHARMACEUTIQUE

HISTORIQUE

En examinant les produits secondaires de la préparation de l'emplâtre simple, Scheele en 1779 (1), découvrit la glycérine.

Il lui donna le nom de *principe doux des huiles* ; il ignora sa composition et sa constitution, mais constata sa formation avec les huiles d'amandes, de lin, de navette, avec le beurre et l'axonge.

On la considéra tout d'abord comme une matière gommeuse particulière à certaines huiles. Ainsi Fourcroy (2), dans son *Système des connaissances chimiques*, dit :

« La portion grossière du parenchyme qui a été entraînée avec les premières portions d'huile exprimée, se sépare et

(1) Cf Scheele, *Opuscula*, t. II, pages 175-178.

(2) *Système des connaissances chimiques*, t. VII, p. 142, 323, 329, 334 (an IX).

se précipite la première, ensuite la fécule verte et colorée, puis la fécule amylacée ; enfin le *mucilage gommeux* se dépose le dernier, et souvent même il en reste une portion en véritable dissolution ou combinaison avec le suc huileux ; c'est cette portion qui forme ce que Scheele a nommé le *principe doux des huiles*.... C'est elle qui donne à l'huile, quand on la brûle, les flocons épais qui la troublent et qui diminuent plus ou moins sa combustibilité. »

Fourcroy (1) rejeta la théorie de Bertholet (2) relative à la formation des savons grâce à l'affinité de l'huile pour l'alcali, et appela *adipocire* les beurres végétaux, les cires, la matière produite par le savon décomposé par un acide, etc. Braconnot, à son tour, rejeta les idées de Fourcroy ; il ignora néanmoins le rôle de la glycérine dans la constitution des corps gras et dit : « Lorsqu'on fait agir un acide ou un alcali sur le suif, les trois principes qui le constituent H, O, C, qui étaient dans un état d'équilibre, se séparent et se combinent dans un autre ordre pour donner naissance à de l'adipocire et à une huile très fusible, soluble dans l'alcool, appelée par Scheele principe doux des huiles. »

C'est à Chevreul (3) que l'on doit les notions actuelles sur la constitution des graisses, sur la nature et le rôle respectif de la glycérine et des acides gras. Dans ses recherches sur les corps gras d'origine animale (4), il montre que toute une classe de ces corps est susceptible de se réduire, par l'action des alcalis, en 2 parties distinctes, avec fixation d'eau : un corps gras acide, d'une part, lequel demeure uni à l'alcali (savon), la glycérine de l'autre.

(1) Annales de chimie et de physique, t. III, p. 129, t. V, p. 154, t. VIII, p. 17, 23, 31, 67.

(2) Annales de chimie et de physique, t. LXXXVIII, p. 226.

(3-4) Chevreul, Recherches sur les corps gras, p. 320, 399, 286, 445, 392, 442, 161, 170.

Il en déduit l'hypothèse suivante : « Ou bien la stéarine, l'oléine, la butyrine, etc... sont formées d'H,O,C, dans des proportions telles, qu'une portion de leurs éléments représente un acide gras, fixe ou volatil, tandis que l'autre portion plus de l'eau, représente la glycérine » ; ou bien la stéarine, l'oléine, etc., sont des espèces de sels formés d'un acide gras anhydre, fixe ou volatil, et de glycérine anhydre ; constitution analogue à celle des éthers.

En 1844, Pelouze et Gélis (1) réalisèrent, les premiers, la production d'un éther de la glycérine, la butyrine ; mais c'est à M. Berthelot (2) qu'est due la démonstration du rôle de la constitution chimique et du caractère alcoolique de la glycérine. Ce savant a reproduit artificiellement les corps gras, et a mis en évidence que ces composés sont formés d'acides gras et de glycérine avec élimination d'eau, et appartiennent, par conséquent, à la grande classe des éthers.

M. Berthelot est allé plus loin ; il a montré que la glycérine peut s'unir non seulement à 3 molécules d'acide, mais encore à une ou 2 molécules, en éliminant un nombre égal de molécules d'eau, engendrant ainsi des éthers monoacides ou diacides.

Ces recherches caractérisent donc la glycérine comme alcool triatomique ; mais l'auteur paraît, selon l'expression de M. Hanriot (3), ne pas avoir envisagé la nature de ces éthers sous son vrai jour, puisque, dans ce même mémoire (p. 306), il ajoute :

Ces faits nous montrent que la glycérine présente vis-à-vis

(1) Annales de chimie et de physique (3), t. X, p. 455.

(2) Berthelot : Annales de chimie et de physique (3), t. XLI, p. 216 et thèses de la faculté des sciences de Paris, n° 178, 1854, p. 106.

(3) Hanriot : Thèses de la Faculté des sciences de Paris, n° 421, page 2, 1879.

de l'alcool les mêmes relations que PhO^4H^3 vis-à-vis de AzO^3H . En effet, tandis que l'acide azotique ne forme qu'une série de sels neutres, l'acide phosphorique donne naissance à 3 séries de sels neutres : les phosphates ordinaires, les pyrophosphates, les métaphosphates.

Cette dernière comparaison n'était pas heureuse, car les éthers de la glycérine correspondent aux 3 séries de sels formés par l'acide phosphorique ordinaire, à savoir : les phosphates monométalliques, dimétalliques et trimétalliques.

Un an plus tard, Wurtz (1) a donné une théorie complète des éthers de la glycérine, qu'il considéra comme dérivant d'un hydrate $\begin{smallmatrix} \text{C}^3\text{H}^5 \\ \text{H}^3 \end{smallmatrix} \text{O}^3$ contenant un reste trivalent C^3H^5 . De plus, ce savant a donné, pour la première fois, l'idée de séparer les atomes de carbone d'un composé organique, et rechercher le rôle que joue chaque atome dans la molécule complexe. Il dédouble en effet le groupe C^3H^5 en deux groupes CH^2 et un groupe CH .

État naturel. — On la rencontre à l'état libre, dans certaines huiles végétales, comme l'huile de palme, d'où on peut la retirer par un simple traitement à l'eau bouillante.

La saponification des corps gras fournit la source industrielle de la glycérine.

Elle se forme aussi comme produit constant de la fermentation alcoolique, et existe en petite quantité dans le vin, en même temps que l'acide succinique. Dans la fermentation du sucre de canne, sous l'influence de la levûre de bière, la proportion de glycérine formée varie entre 2,5 et 3,6 0/0 du poids du sucre (Pasteur) (2).

(1) Wurtz; Annales de chimie et de physique (3), t. XLIII, p. 492.

(2) Pasteur, Annales de Chimie et de Physique (3), t. LVIII, p. 360, 362, 421.

SYNTHÈSE

Wurtz (1) a fait le premier la synthèse de la glycérine, synthèse incomplète, il est vrai, parce qu'il employait un corps qu'on ne pouvait obtenir qu'en partant de la glycérine, mais qui a puissamment aidé à déterminer la constitution de la glycérine.

Il chauffait au bain d'huile, à 120-125° pendant 8 jours, un mélange de tribromure d'allyle, d'acétate d'argent, d'acide acétique cristallisable et obtenait ainsi la triacétine



qui, par saponification, fournit la glycérine et régénère l'acide acétique :

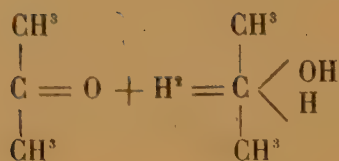


MM. Friedel et Sylva (2) ont fait la synthèse totale de la glycérine en partant de l'acétone, qu'on peut produire synthétiquement à partir des éléments, et dont la formule de constitution était connue.

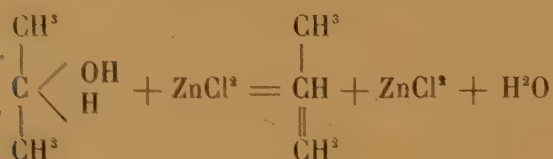
Ils convertirent l'acétone en alcool isopropylique à l'aide de l'H naissant, développé au moyen de l'amalgame de sodium

(1) Wurtz, Annales de Chimie et de Physique (3), t. LI, p. 97.

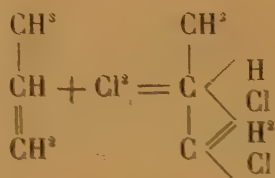
(2) Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences de Paris, t. LXXVI, page 1594.



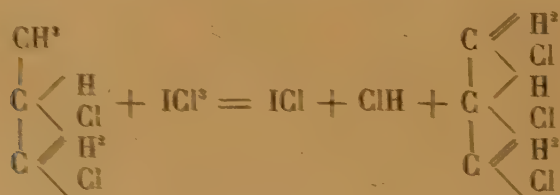
L'alcool isopropylique traité par le chlorure de zinc fondu fournit du propylène

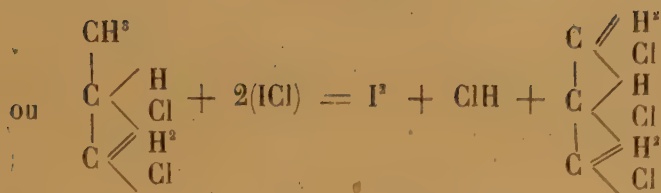


que l'on change en chlorure de propylène par l'action d'un courant de chlore :



Après purification par distillation, ce chlorure de propylène est chauffé en tubes scellés, à 140°, pendant 2 périodes de 8 heures, entre lesquelles on laisse échapper l'HCl formé, avec, soit du trichlorure ou du protochlorure d'iode :

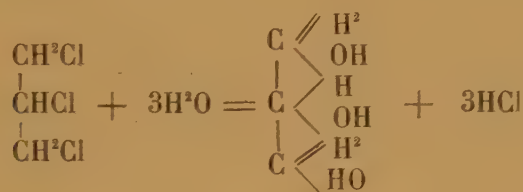




On sépare le produit de l'iode, qu'on a transformé en ClI par l'action d'un courant de Cl. On le fractionne, et la portion qui bout de 150 à 160°, est portée pendant 12 heures à 180°, dans des tubes scellés, en présence de 20 parties d'eau.

On filtre pour séparer les matières goudronneuses, on sature par le carbonate d'argent, on filtre de nouveau, et, après avoir enlevé l'excès d'argent au moyen, soit de l'H²S, soit de l'HCl, on obtient un liquide coloré qui, évaporé dans le vide, fournit de la glycérine.

Dans l'opération précédente, il s'est formé de la trichlorhydrine de la glycérine dont une portion est saponifiée par l'eau :



Après les travaux de Wurtz on proposa un certain nombre de formules de constitution de la glycérine. La synthèse de



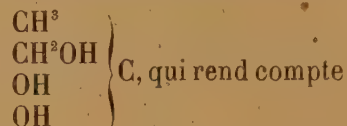
M. Friedel conduit à la formule admise aujourd'hui $\begin{array}{c} \text{CHOH} \\ | \\ \text{CHOH} \end{array}$ qui



permet d'expliquer toutes les réactions de cet alcool triatomique.

Il est évident que la formule brute C³H⁵(OH)³ permet de constituer plusieurs schémas satisfaisant à la tétravalence du carbone.

Ainsi, M. Kolbe, dans les Annales der Chemie und Pharmacie, proposait le schéma suivant :



en effet, de la fonction alcool triatomique de la glycérine, de la formation de l'acide glycérique, mais qui conduit à attribuer à l'épichlorhydrine, à l'alcool allylique et à l'acroléine des formules inacceptables. Elle fait apparaître l'alcool allylique comme un alcool secondaire et l'acroléine comme une acétone, ce qui est en opposition avec la formation d'acide acrylique, par oxydation de ces composés.

La glycérine deux fois alcool primaire et une fois alcool secondaire, contient un radical glycéryle trivalent C^3H^5 qui peut s'unir à trois radicaux monovalents, et former des composés étherés, qu'on peut représenter par les formules générales



X, Y, Z représentant des radicaux monovalents.

1° On ne connaît, parmi les composés de la formule $\text{C}^3\text{H}^5\text{X}^3$, qu'une glycérine, qu'une trichlorhydrine, etc., en un mot ces composés n'existent que sous une modification,

2° Les dérivés $\text{C}^3\text{H}^5\text{X}^2\text{Y}$ forment deux variétés isomériques, selon que le Y est à un groupe CH^2 ou à un groupe CH et en effet on connaît deux dichlorhydrines. L'une α découverte par M. Berthelot dans l'oxydation de l'acétone bichlorée ; l'autre β est le chlorure d'alcool allylique découvert par Tollens et Henninger.

3° Les dérivés $\text{C}^3\text{H}^5\text{XYZ}$ existent sous trois modifications isomériques selon que c'est l'un ou l'autre de ces 3 radicaux qui est uni au groupe CH. De fait on connaît trois chlorobromhydrines $\text{C}^3\text{H}^5\text{ClBrOH}$; la première est l'alcool isopropylique



chlorobromé CHOH produit d'addition de l' HCl à l'épibromhy-



drine ou de HBr à l'épichlorhydrine. Les deux autres sont les alcools propyliques chlorobromés.



que l'on obtient par fixation de l'acide ClOH sur le bromure d'allyle ou de BrOH sur le chlorure d'allyle.

Ici se termine la synthèse et l'histoire de la glycérine.

PRÉPARATION DE LA GLYCÉRINE

Toutes les opérations dans lesquelles on saponifie les corps gras, fournissent de la glycérine comme produit accessoire. Ainsi la saponification par la litharge, par la chaux, l'acide sulfurique et la vapeur d'eau surchauffée.

Nous n'insisterons pas autrement sur l'obtention de la glycérine par ces procédés qui sont industriels et connus de tous.

Nous allons décrire le procédé de saponification des graisses par la vapeur d'eau surchauffée, qui fournit la glycérine anglaise (glycérine de Price). On peut employer ce procédé pour purifier la glycérine produite par d'autres méthodes.

Procédé à la vapeur d'eau surchauffée. — Indiquée dès 1825, par Chevreul et Gay-Lussac, la vapeur d'eau n'a été employée industriellement qu'en 1854, par Wilson et G. Payne, qui obtinrent à la fois la glycérine et les acides gras destinés à la fabrication des bougies stéariques.

(1) On se sert d'un alambic ordinaire avec son réfrigérant ; on préfère ceux qui ont une grande surface réfrigérante. Le fond de l'alambic est chauffé à feu nu ; un registre placé dans la cheminée permet de régler la température. Pour charger l'appareil, on le chauffe, on y introduit les corps gras neutres ou partiellement neutres, puis l'on fait arriver de la vapeur surchauffée à la partie inférieure de la masse de graisse ou d'huile, de façon qu'elle la traverse tout entière sous forme de nombreux filets. On a soin de ne jamais atteindre la température à laquelle la glycérine se décompose. Pour cela un thermomètre est placé dans l'alambic, et, qu'on agisse sur les graisses ou sur les huiles, il ne doit pas, dans tous les cas, marquer moins de 280 c. et plus de 315° c.

La glycérine, dans ces conditions, ne se décompose pas, et se sépare à l'état de pureté.

Quand les corps gras ne sont que partiellement neutres, ce qui est le plus souvent le cas de l'huile de palme, on peut activer le tirage et mener l'opération rapidement jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'acides gras dans l'alambic. Aussitôt que ceux-ci sont passés à la distillation, si la température est de beaucoup supérieure à 315°, il se formera probablement de l'acroléine, surtout si le courant de vapeur n'est pas assez abondant. On s'en apercevra bien vite aux émanations piquantes qui se répandront autour des condensateurs, et provoqueront le larmolement des personnes placées auprès de l'appareil.

(1) Dictionnaire de chimie de Watts, article « Glycérine ».

La chaleur fournie par le foyer doit être modérée ; c'est surtout la vapeur surchauffée qui doit maintenir l'élévation de température. Il y a des différences sensibles, mais peu considérables, entre les températures qui conviennent mais pour distiller le plus rapidement les corps gras par la vapeur surchauffée sans altérer la glycérine ; avec un condensateur à compartiments, on peut recueillir séparément les produits condensés dans les parties du réfrigérant plus ou moins éloignées.

On observe alors que l'eau et la glycérine se réunissent dans les derniers compartiments, et non pas dans les premiers, où la température est plus élevée et qui séparent surtout les acides gras. Du reste, par le repos et le refroidissement, les produits distillés se séparent très vite en deux couches, l'une composée d'acides gras, l'autre, d'une solution aqueuse de glycérine qu'on peut concentrer par évaporation. Le dernier compartiment s'ouvre à l'air nu, car on n'a pas besoin de pression dans l'appareil.

Rochleder (1) a constaté qu'on peut saponifier les graisses par l'acide chlorhydrique et mettre la glycérine en liberté. On dissout, par exemple, de l'huile de noix dans l'alcool absolu, on dirige dans la liqueur chauffée un courant d'HCl gazeux, sec. En agitant ensuite le liquide avec de l'eau, on a deux couches, l'une huileuse, l'autre aqueuse et acide. On décante cette dernière, on l'évapore au bain-marie, et on reprend la masse sirupeuse et jaunâtre par l'éther. Celui-ci dissout les éthers des acides gras de l'huile de noix et laisse la glycérine à l'état insoluble.

Enfin, comme dernier procédé, et simplement pour mémoire, nous citerons le *procédé de Flemming* (2), dans lequel on

(1) Ann. der Chem. und Pharmacie, t. LIX, p. 260.

(2) Union pharmaceutique, 1881, t. IV, p. 74.

sépare, par la dialyse, la glycérine des eaux mères de la préparation du savon par la méthode marseillaise.

PROPRIÉTÉS DE LA GLYCÉRINE

La glycérine concentrée dans le vide est un liquide incolore ou légèrement jaunâtre ; exposée à l'air, elle en attire l'humidité.

Sa densité est de 1260 à 15°. On peut ramener à 15° la densité p de la glycérine prise à une température t quelconque à l'aide de la formule de Battendier

$$P' = P \pm 0,0006 (t \pm 15)$$

le chiffre 0,0006 représente le changement de densité par chaque degré de température en plus ou en moins de 15°.

Quoique par l'application d'un froid intense elle ne puisse se solidifier, elle cristallise cependant dans certaines conditions : (1) Concentration de la glycérine à 31° B, persistance d'une très basse température, battage ou trépidation prolongée comme celle résultant d'un long parcours en chemin de fer.

Il résulterait, en outre, que la glycérine cristallisée, quand elle a repris l'état liquide par un séjour suffisant à l'étuve ou au bain-marie, n'est plus apte à se solidifier par le refroidissement, même par l'action prolongée d'un mélange réfrigérant.

Mais la même glycérine maintenue à une température froide et amorcée par quelques cristaux, se prend en masse.

Les cristaux de glycérine solide affectent la forme d'un prisme orthorhombique, dans lequel le rapport des axes est : $a : b : c = 1 : 0,70 : 0,66$.

(1) Union pharmaceutique, 1894, p. 495.

Sa densité à l'état solide est de 1,268 (Crookes) et 1,36 d'après Armstrong (1).

La glycérine cristallisée fond très lentement à la température de 13-15°. Elle reste indéfiniment solide dans un milieu où la température est inférieure à 10°.

La glycérine est neutre, elle bout vers 290° et peut se distiller quand elle est pure. Inodore à froid, elle présente à chaud une odeur notable. Sa saveur est sucrée, sa consistance visqueuse, elle est onctueuse au toucher.

Chauffée à 150°, elle brûle avec une flamme bleue (2).

La glycérine se dissout en toutes proportions dans l'eau et dans l'alcool ; elle est insoluble dans l'éther et le chloroforme ; soluble dans un mélange éthéro-alcoolique.

L'addition d'eau diminue le poids spécifique du mélange. On peut, lorsqu'on sait que la glycérine ne tient en dissolution aucune substance étrangère, apprécier la quantité d'eau qu'elle contient par la détermination de sa densité. D'après A. Vogel, si x désigne le poids d'eau contenue dans 100 parties de glycérine dont le poids spécifique est p , 1266 étant le poids spécifique de la glycérine anhydre, on a x d'après l'égalité :

$$x = \frac{100 (p - 1,266)}{p (1,000 - 1,266)}$$

On peut du reste se dispenser de tout calcul à l'aide du tableau de Fuchs (3) et en prenant la densité du liquide.

L'indice de réfraction de la glycérine est $N = 1,4758$. Pure, elle est sans action sur la lumière polarisée.

(1) Deutsch Chem. Gesells. 1876, p. 280.

(2) Deutsch Chem. Gesells. 1874, p. 1566.

(3) Soubeyran et Reynauld, Traité de pharmacie, t. II, p. 478.

Lenz (1) a déterminé la densité des mélanges d'eau et de glycérine ainsi que les indices de réfraction de ces mélanges.

La glycérine pure ne se congèle pas à -36° ; mélangée à l'eau, elle donne des solutions dont la température de congélation s'abaisse à mesure que la proportion de glycérine augmente. Ce qui a reçu des applications industrielles.

La glycérine dissout un grand nombre de corps minéraux et organiques : iode, brome, potasse, sulfates de cuivre, de potasse, de soude, acides végétaux, sels de quinine et de strychnine, de morphine, etc. La glycérine, même anhydre, dissout également l'oxyde de plomb. Elle dissout aussi les gommés, les sucres, les savons, l'albumine et les matières colorantes.

M. Surun (2) a indiqué les quantités pour o/o de corps dissous par la glycérine.

Vogel (3) a reconnu qu'une partie de sucre exige pour se dissoudre 2,5 de glycérine, et qu'une partie de gomme en exige 3,5.

M. Piesse (4) a observé que la glycérine pure, anhydre, dissout 1,995 o/o de chlorure de plomb; étendue de son poids d'eau, elle en dissout 1,32 o/o et de trois fois son poids d'eau 1,036 o/o.

M. Asseline (5) indique que 100 parties de glycérine dissolvent 0,71 de savon de fer, 0,94 de savon de magnésie, 1,18 de savon de chaux et 0,957 de sulfate de calcium.

(1) Dictionnaire de Wurtz, supplément, t. II, p. 869, et Zeitsch. analys. Chem., t. XIX, p. 302.

(2) Surun, thèse de l'Ecole supérieure de pharmacie de Paris, 1862.

(3) Bull. de la Soc. chim., t. X, p. 160 (1868).

(4) Deutsch Chem. Gesells., 1874, p. 599.

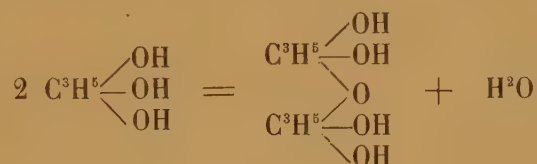
(5) Comptes-rendus, t. LXVI, p. 884.

M. Berthelot (1) a déterminé la solubilité de la chaux dans les solutions de glycérine.

Le pouvoir dissolvant de la glycérine participe à la fois de l'eau et de l'alcool.

Méhu (2) signale la propriété que possède la glycérine d'enlever aux solutions éthérées le perbromure, le perchlorure et le sulfocyanure de fer, le chlorure d'or, l'azotate d'urane, le violet de méthylamine. Comme l'on emploie fréquemment l'éther pour l'extraction de quelques principes, si ceux-ci sont incolores, rien n'indique qu'une partie a pu en être retenue par la glycérine. On conçoit l'utilité de cette observation dans les recherches analytiques.

Action de la chaleur. — Soumise à la distillation, la glycérine pure passe inaltérée vers 275 à 280°. Mais, dans les conditions ordinaires, elle se décompose partiellement à la distillation en fournissant des anhydrides plus ou moins condensés avec élimination d'eau. Ainsi



Ces anhydrides peuvent se former simultanément. Enfin il se fait de l'acroléine, de l'acide acétique, de l'acide carbonique et des gaz combustibles.

Action de l'électricité. — Lorsqu'on soumet la glycérine étendue de 2/3 de son volume d'eau acidulée de 1/20 de

(1) Ann. de chimie et de physique (3), t. XLVI, p. 178.

(2) Union pharmaceutique 1883, p. 503.

$\text{SO}^{\cdot}\text{H}^2$ à l'électrolyse, on obtient de l'acide formique, de l'acide glycérique, un sucre et de l'aldéhyde glycérique, ou mieux un produit de condensation de l'aldéhyde glycérique.

Fermentation. — Il est difficile de provoquer la fermentation directe de la glycérine. On y arrive cependant, comme l'a démontré M. Berthelot (1), en opérant en présence de CO^2Ca et de certaines substances, et on obtient de notables quantités d'alcool ordinaire, d'acide butyrique, etc.

Redtenbacher (2) a observé que la glycérine dissoute dans beaucoup d'eau et abandonnée à l'air en présence de levûre de de bière à une température de 25° à 30° donne, au bout de plusieurs mois, de l'acide propionique et un peu d'acide acétique, carbonique, etc.

M. Berthelot (3) a transformé la glycérine en glucose sous l'influence de matières azotées d'origine animale (tissu cutané, fibrine, gélatine, etc.) ; mais la fermentation est plus régulière lorsqu'on emploie les testicules d'hommes ou d'animaux.

D'après M. Fitz, la glycérine maintenue à 40° en présence du *bacillus butylicus* pendant une douzaine de jours subit une fermentation, et l'on observe un dégagement d'H et de CO^2 , avec formation d'alcool butylique 8 %, d'acide butyrique normal 17 %, d'acide lactique ordinaire 1,7 %, de glycol propylénique normal 3,4 % et des traces d'alcool éthylique et propylique normal.

M. Charles Morin (4) a en outre observé, dans cette fermentation, la production d'alcool amylique normal, que l'on peut retirer par distillation des produits bouillants à une tem-

(1) Annales de chimie et de physique (3), t. LI, p. 346.

(2) Annales der Chem. und Pharm., t. LVII, p. 174.

(3) Annales de Chimie et de Physique (3), t. LI, p. 371.

(4) Comptes-rendus, 1887, t. CV, p. 816.

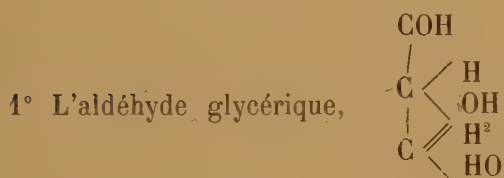
pérature supérieure à celle de l'alcool butylique (137-138°).

L'auteur, en remarquant que tous les produits obtenus dans cette fermentation sont normaux, étudie si c'est là une fonction propre au ferment lui-même.

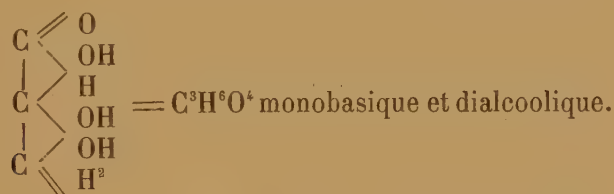
M. Fitz a encore obtenu une fermentation de la glycérine, avec formation d'acide butyrique par l'action du *baccillus amylobacter*.

Il a aussi remarqué que les microbes du *pus orangé* et du *pus bleu* sont susceptibles de faire fermenter la glycérine avec production d'alcool éthylique, en quantité notable.

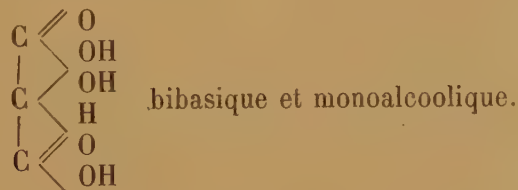
Action de l'oxygène. — Théoriquement l'action des oxydants fait prévoir la formation des composés suivants :

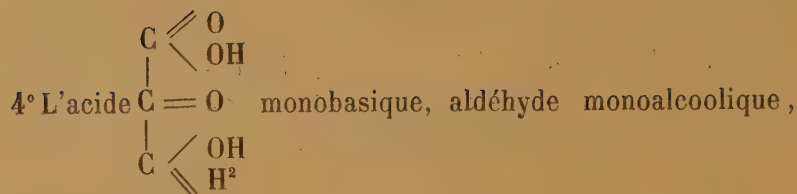


2° L'acide glycérique,

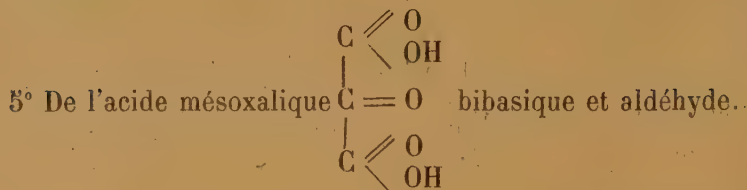


3° De l'acide tartronique,





acide carbacétoxylique.



Ce groupe de dérivés est fort important.

On peut oxyder la glycérine soit par le procédé de M. Renard à l'aide de l'électrolyse, soit par le noir de platine, comme l'a fait M. Grimaux. Les produits obtenus dans cette réaction étant fort complexes et ayant amené les auteurs à la découverte d'un sucre fermentescible, nous avons cru bon de renvoyer l'étude de ces réactions à l'étude de l'aldéhyde glycérique qui sera faite plus loin.

La glycérine s'oxyde en produisant une matière brune, lorsqu'on évapore sa solution aqueuse au contact de l'air.

Traitée par le MnO^2 et l' SO^4H^2 , elle dégage de l'acide carbonique et il se produit une grande quantité d'acide formique (Pelouze). Ce dernier doit provenir de la réaction de la glycérine sur l'acide oxalique préalablement formé.

L'oxyde de chrome agit pareillement.

L'action de l'eau oxygénée en liqueur étendue a été étudiée par M. Prunier (1). Le liquide, d'abord neutre, devient peu à peu acide, par suite de la réaction des produits qui prennent

(1) Encycl. chim. de Frémy, t. Alcools.

naissance. Le produit acquiert de plus des propriétés réductrices. Si on vient à distiller ce produit dans le vide, il reste à 450° un résidu fixe, contenant la glycérine non attaquée et l'aldéhyde glycérique.

L'action des bioxydes de baryum et de calcium revient à celle de l'eau oxygénée.

L'oxyde puce de plomb est réduit par la glycérine dès la température ordinaire. A partir de 50°, la réduction est plus rapide. L'oxyde puce PbO^2 retourne à l'état de protoxyde PbO , en passant par le minium Pb^2O^4 . A 100°, la réaction devient violente, et il se dégage de CO^2 et des vapeurs provoquant le larmolement. Dans ces réactions, il se forme différents acides parmi lesquels l'acide acrylique et pyruvique.

Le MnO^4K , soit en liqueur alcaline, soit en liqueur acide, oxyde la glycérine et la transforme, dans le premier cas, en eau, acide oxalique et anhydride carbonique ; dans le deuxième cas, l'oxydation est plus complète et fournit de l'eau et de l'anhydride carbonique.

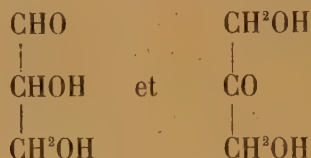
L'action d'un mélange de $Cr^2O^3K^2$ et de SO^4H^2 produit la même oxydation.

On doit citer aussi comme agents oxydants, l'oxygène électrolytique, le noir de platine, le Br, etc., mais ces actions ayant conduit les chimistes à la découverte du glycérose, nous allons étudier ces actions sous le titre suivant.

ALDÉHYDE GLYCÉRIQUE. — Nous croyons que l'aldéhyde glycérique à l'état de pureté n'a pas encore été isolé. M. Renard (1) dès 1876 a bien isolé et donné les propriétés d'un corps répondant à la formule $C^3H^6O^3$ qu'il appelait aldéhyde glycérique, mais ses résultats sont contredits par ses successeurs. Il obtenait ce corps soit par l'action de l'oxygène électrolytique

(1) C. R. de l'Académie, t. LXXXII (1876), p. 562.

sur la glycérine, soit sur 10 gr. de glycol additionnés de 100 cc d'eau acidulée au vingtième par SO^4H^2 . Nous pensons que dans ces expériences on mettait en liberté un mélange d'aldéhyde glycérique et de dioxyacétone et d'autres produits.



M. Grimaux (1), en soumettant la glycérine à l'action du noir de platine, produit par le méthode de M. Zdrakowitsch (a) a obtenu un produit réducteur qui était un mélange d'aldéhyde glycérique et d'autres corps. S'il n'a pas pu isoler cet aldéhyde, il a néanmoins démontré, le premier, que ce corps était capable de fermenter sous l'influence de la levûre de bière.

Enfin MM Fischer et Tafel (2), en oxydant la glycérine par le Br en présence de l'eau et du CO^3Na^2 , ont réussi à obtenir par l'action du chlorhydrate de phénylhydrazine, le dérivé phénylhydraziné de l'aldéhyde glycérique sous forme d'un précipité cristallin jaune. Il leur a été impossible de préparer l'aldéhyde pur. Cet aldéhyde jouirait des propriétés générales des aldéhydes et serait, en outre, capable de fermenter sous l'influence de la levûre de bière.

ACTION DES HALOGÈNES. Cl. — Le chlore agissant sur la glycérine fournit de l'HCl, de l'acide glycérique et un corps

(1) Bull. Soc. chim., t. XLIX (1888), p. 251 et C. R., t. CIV, p. 1276.

(a) On obtient ce noir de Pt en introduisant une solution de tétrachlorure de platine dans un mélange bouillant de 15 p. de glycérine et de 10 p. de lessive de potasse de densité 1,08 (B. S. C. t. XXV, p. 198).

(2) D. ch. G., t. XX, p. 2566 et 3384, et B. S. C., t. XLIX, p. 359 et 972.

chloré non distillable soluble dans l'éther (Hlasiwetz et Habermann) (1). Pelouze (2) avait retiré dans l'action du Cl sur la glycérine une matière sirupeuse, d'où l'eau précipite des flocons blancs, fusibles, d'une saveur âcre et amère et d'une odeur désagréable.

Br. — Si on chauffe à 100°, en vase clos, une molécule de glycérine, 2 molécules de Br et un volume d'eau vingt fois plus grand, le mélange se décolore au bout de quelques heures et on obtient, ainsi que l'a établi Barth (3), de l'acide glycérique, du bromoforme et de CO² qui prennent naissance par suite d'une réaction secondaire.

Si l'on fait réagir le Br sur la glycérine anhydre, les produits sont différents. Il se forme du HBr, de l'acroléine, et une petite quantité de bromhydrine C³H⁶OHBr².

L'I. se dissout dans la glycérine sans l'altérer.

Action du Soufre. — Lorsqu'on chauffe un mélange de soufre et de glycérine dans un appareil distillatoire, il se fait vers 290-300° une vive réaction ; il se dégage de CO², CO, de l'éthylène, et il distille de la glycérine inattaquée, de l'eau, du soufre, et un liquide huileux, dense, insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther et renfermant de l'allylmercaptan C³H⁵(SH) et un composé ayant pour formule C⁶H¹⁰S⁶, hexasulfure d'allyle étudié par M. Keutgen (4).

Métaux alcalins. — La glycérine est attaquée à froid par les métaux alcalins ; il se fait un glycérate ou glycérylate,

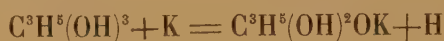
(1) Liebig's Ann. Chim., t. CLV, p. 131.

(2) Pelouze, Ann. de Ch. et Phys., t. LXIII, p. 251.

(3) Ann. der Chem. und. Phar., t. CXXIV, p. 341 et B. S. C. 1863, p. 169.

(4) Arch. de Pharm. (3), t. XXVIII, p. 1-7 et B. S. C. 1890, page 271.

et il se dégage de l'H. Cependant la réaction s'arrête bientôt, à cause de la viscosité du liquide, les fragments du métal se recouvrant d'une couche de glycérate solide. Si l'on chauffe, la matière noircit et une explosion se produit.



Distillée sur la *poudre de zinc*, la glycérine fournit du propylène mélangé d'H.

Action de la KOH, NaOH, BaO, CaO et glycérites.— *Fondue avec la KOH*, la glycérine fournit, outre les acides acétique et formique, un acide volatil qui, d'après son odeur, paraît être de l'acide butyrique et de l'acide lactique de fermentation (Herter (1)).

Par distillation avec la *Soude caustique*, elle donne du propylglycol (Belohoubeck (2)) et, en outre, de l'alcool méthylique, éthylique et propylique normal (Fernback (3)).

La potasse et la soude agissent à froid sur la glycérine absolument comme le potassium et le sodium, en fournissant des glycérites par substitution du métal à un, deux ou trois atomes d'H alcoolique. Ces corps sont entièrement analogues aux alcoolates alcalins par leurs formules et leurs propriétés.

Glycérite monosodique. — On peut l'obtenir soit par l'action du Na ou de la soude sur la glycérine ; mais ce n'est pas le moyen employé pour avoir ce corps.

Leets (4) l'a obtenu en précipitant l'éthylate de sodium dissous dans un excès d'alcool absolu, par une quantité équi-

(1) Herter, Deutsch Chem. Gesels., 1878, p. 1167.

(2) Belohoubeck, Deutsch Chem. Gesels., 1879, p. 1872.

(3) Fernback, B. S. C., t. XXXIV, page 146.

(4) Leets, D. C. G. 1872, t. V, p. 159.

valente de glycérine. Il se précipite un corps de formule $C^3H^5(OH)^3ONa.C^2H^5OH$ sous forme de petits cristaux blancs hygroscopiques. Chauffés à 120° dans un courant d'hydrogène, ces cristaux perdent de l'alcool éthylique et il reste comme résidu du glycérate de soude.

L'eau décompose ce corps en soude et glycérine ; la chaleur agit de la même façon. Il se détruit sans fondre à 245° avec formation d'acroléine. Chauffé à $180-190^\circ$ dans un courant d'oxyde de carbone, il fournit, d'après Lœbisch et Loos (1), du propylglycol, de l'alcool méthylique, de l'acide formique, de l'acide butyrique et de la glycérine.

Ce corps a été aussi obtenu par Puls (2) à l'aide d'un procédé peu commode : poursuivant ses recherches thermiques sur les alcoolates et les combinaisons formées par les alcools polyatomiques, M. de Forcrand (3) a été conduit à étudier le produit qui se forme dans l'action de l'éthylate de soude sur la glycérine. On peut d'après cet auteur attribuer au précipité formé soit la formule $C^3H^5(OH)^3ONa.C^2H^5OH$, alors ce serait du glycérate de soude éthylique, soit la formule $C^2H^5ONa.C^3H^5(OH)^3$ et ce serait alors un éthylate de soude glycérique. Mais l'équation thermique de la réaction prouve qu'il se forme du glycérate de soude éthylique.



M. de Forcrand a conclu, en outre, des études thermiques qu'il a faites sur ces composés, que la production d'un glycérate dans cette équation n'est possible à froid que grâce à la propriété qu'il possède de s'unir à l'alcool.

Le *Glycérate potassique* s'obtient de la même façon.

(1) Monatshefte Chem., t. II, p. 782.

(2) Journal für Prak. t. chem. t. CXXIII, p. 83 (1877)

(3) C. R., t. CIII (1886), p. 597.

Glycérinate de Baryum $C^3H^6O^3Ba$. — On l'obtient d'après M. Destrem (1) en chauffant au bain de sable 67 parties de glycérine sèche avec 100 parties de baryte anhydre, en ayant soin de remuer constamment le mélange. Lorsque la température atteint 70° il se fait une réaction très vive, avec un dégagement de chaleur considérable ; la masse se solidifie brusquement et se réduit en une poudre grenue en augmentant notablement de volume.

Le glycérinate de baryum est déliquescent, il est décomposé lentement par l'eau froide, rapidement par l'eau bouillante, en glycérine et hydrate de baryte ; sa décomposition par la chaleur ne fournit guère que des produits gazeux, du propylène, du méthane, de l'hydrogène, de CO^2 .

Glycérinate de Calcium. — On l'obtient à l'aide du procédé qui a fourni le glycérinate de baryum ; la réaction s'accomplit à 100° . C'est une poudre cristalline blanche, que l'humidité décompose lentement ; la décomposition par la chaleur fournit du méthane, de l'H, CO^2 , de l'aldéhyde, de l'acétone, de l'alcool méthylique, éthylique, enfin un alcool non saturé de formule $C^6H^{12}O$ bouillant à 137° , incolore, liquide, très mobile, d'odeur vive et pénétrante, de saveur brûlante, soluble dans 15 parties d'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther, de densité à 0° égale à 0,891. Ce corps fixe 2 atomes de Cl, et de Br, par oxydation il donne un acide de formule $C^6H^{10}O^2$ (Destrem).

Glycérinates plombiques. — Morawski (2) en traitant la glycérine par le sous-acétate de plomb en présence de potasse, obtient des corps amorphes de formules.

(1) Destrem, Thèse de la Faculté des sciences de Paris, 1882, n° 480.

(2) Morawski, Journ. Prakt. chem., t. XXII, p. 406



Le *chlorure de soufre* transforme la glycérine en dichlorhydrine à la température du bain-marie (1) (Carius).

Distillée avec du *chlorure d'ammonium* dans un courant d'ammoniaque, elle donne une base ayant pour formule $\text{C}^5\text{H}^{10}\text{Az}^2$ (Etard) (2).

Distillée sur du *Chlorure de Calcium*, la glycérine fournit du phénol et de l'éther glycérique $\text{C}^5\text{H}^{10}\text{O}^3$ (Zotta) (3).

Un mélange de glycérine sirupeuse et d'*hydrate de chloral* distillé, donne de l'HCl, de l'acide formique, du formiate d'allyle et du chloroforme (Byasson) (4).

Le *chlorure d'urée* Cl-CO-Az-H^2 fournit avec la glycérine un produit qui, dissous dans l'acide acétique chaud, cristallise en aiguilles groupées en mamelons, fusibles à 245° . C'est le carbamate glycérique $(\text{AzH}^2\text{CO}^2)^3\text{C}^3\text{H}^5$ (Gattermann (5)).

En traitant à froid un mélange de soude et de *chlorure de benzoyle* ($\text{C}^7\text{H}^5\text{OCl}$) par la glycérine, on obtient une substance résinoïde qui, purifiée par cristallisations successives dans l'alcool, fournit le dérivé benzoylé $\text{C}^3\text{H}^5(\text{OC}^7\text{H}^5\text{O})^3$ fusible à 76° (Skraup) (6).

La glycérine chauffée en présence d' SO^4H^2 et d'*aniline*, ou mieux avec un mélange d'*aniline* et de *nitrobenzine*, fournit de la quinoléine.

(1) Carius, Liebig's Annal. Chem., t. CXXII, p. 72.

(2) Etard, CR, t. XCII, p. 795.

(3) Zotta, Liebig's Annal. Chem. Supplément VIII, p. 254.

(4) Byasson, CR, t. LXXV, p. 1628.

(5) Gatterman, Lieb. Ann. Ch., t. CCXLIV, p. 29 à 76 et B. S. C (3) t. I, p. 196.

(6) Mon. für chem., t. X, p. 389-401, et B. S. C., 3^e série t. III, p. 538.

Chauffée avec un mélange d'orthonitrophénol et d'orthoamidophénol en présence de SO^4H^2 , donne des oxyquinoléines.

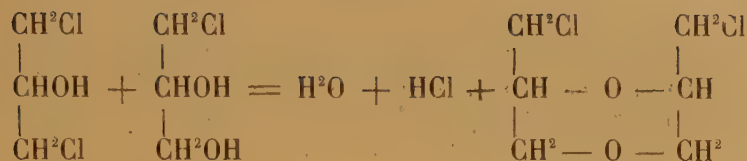
L'anhydride borique fournit avec la glycérine du borate glycérique, qui forme une masse vitreuse jaune, très hygroskopique, se décomposant facilement avec l'eau chaude. L'alcool ne décompose pas cet éther même à 100° . Cet éther entre en fusion à 170° .

Action des acides. — Par l'action des acides, la glycérine fournit des éthers de la glycérine ou glycérides.

Les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique donnent par leur action sur la glycérine des chlorhydrines, bromhydrines et iodhydrines.

M. Fauconnier (1) signale, dans l'action de l'HCl sur la glycérine, entre autres produits, un corps passant à $120-150^\circ$ avec la monochlorhydrine et cristallisant à la longue dans le récipient. Purifié par essorage à la trompe et par cristallisation dans l'alcool dilué bouillant, il se présente en belles aiguilles blanches, soyeuses et légères, fusibles à $109^\circ 5$, très solubles à froid dans la benzine, l'éther, le CHCl^3 CS^2 ; il fond sous l'eau chaude, puis s'y dissout, et finalement est entraîné à la distillation avec la vapeur d'eau. Il distille à $133-134^\circ$ sous 10 mm. et à 235° sous 760 mm. Son analyse permet de lui attribuer la formule $\text{C}^3\text{H}^5\text{ClO}$ en centième; mais sa densité de vapeur et son poids moléculaire lui assignent la formule $(\text{C}^3\text{H}^5\text{ClO})^2$. Comme ce produit prend naissance dans l'action de la dichlorhydrine sur la monochlorhydrine, en présence de l'HCl en excès agissant comme déshydratant, on peut exprimer sa formation par l'équation :

(1) Fauconnier. — Thèse de la Faculté des Sciences de Paris, 1889, n° 645, p. 15.



L'action des *iodures, bromures, chlorures de phosphore* PhI^3 , PhBr^3 , Ph Cl^3 revient à l'action des hydracides.

Action de l'acide sulfurique. — Quand on traite 2 molécules d' SO^4H^2 par une de glycérine, il se forme de l'acide sulfoglycérique avec élimination d'eau ($4 \text{H}^2\text{O}$). $\text{C}^3\text{H}^6\text{S}^2\text{O}^{10}$.

Action de l'acide azotique. — Elle est variable, selon que l'on emploie l'acide concentré ou l'acide étendu.

Si on dispose sur de la glycérine étendue d'un peu plus de son volume d'eau une couche d'acide azotique fumant, on obtient comme produit principal de l'acide glycérique et, comme produits secondaires, de l'acide formique, de l'acide glycolique, de l'acide glyoxylique, de l'acide oxalique, de l'aldéhyde-glycérique, et enfin d'après Przybytek (1), un acide sirupeux, qui pourrait être de l'acide saccharique ou mannitique. L'action d'un mélange d'acide nitrique concentré et d'acide sulfurique fournit de la nitroglycérine.

Avec l'*acide phosphorique*, on obtient l'acide phosphoglycérique. Mais la glycérine distillée avec l'*anhydride phosphorique*, perd les éléments de l'eau et se transforme en acroléine.

Chauffée avec l'*acide arsénieux*, elle donne un liquide huileux qui se solidifie par le refroidissement, et présente à 0° l'aspect de la gélatine. Ce corps est soluble dans l'eau et dans l'alcool et a pour formule $\text{C}^3\text{H}^5\text{O}^3\text{AS}$. Une ébullition prolongée en sépare l'acide arsénieux en cristaux.

(1) Przybytek, D.C.G. 1881, p. 2071.

L'*acide arsénique* donne un corps analogue, plus mou, plus coloré, plus soluble dans l'eau et dans l'alcool. [Schiff.] (1)

Avec l'*acide cyanhydrique*, on obtient l'allophanate de glyryle $C^5H^{10}Az^7O^6$ (Baeyer).

L'*acide oxalique* agit de deux façons différentes selon que l'on fait intervenir ou non, l'eau dans la réaction.

1° Avec l'eau. — L'acide oxalique se dédouble et donne de l'acide carbonique et de l'acide formique (c'est du reste un procédé de fabrication de l'acide formique). On retrouve après l'opération la même quantité de glycérine que celle employée. Il s'est formé un formiate de glycérine que l'eau saponifie et transforme en acide formique et glycérine.

2° Si l'on chauffe 4 parties de glycérine avec 1 partie d'acide oxalique cristallisé, sans addition d'eau, entre 190 et 260°, il distille de l'alcool allylique mélangé d'acroléine, de formiate d'allyle, d'acide formique, et de glycérine entraînée. MM. Henninger et Tollens (2) ont reconnu qu'il se forme dans cette réaction d'abord de la monoformine $C^3H^5(OH)^2OCHO$, qui, par la distillation, se décompose en acide carbonique, eau et alcool allylique.

M. Lorin (3) a de plus observé que lorsqu'on a saturé la glycérine d'acide formique, au moyen de l'acide oxalique, si l'on maintient la formine brute à 135° on obtient un dégagement régulier et constant d'oxyde de carbone.

Nous ne parlerons pas de l'action des autres acides sur la glycérine, car leur étude a sa place toute marquée dans l'étude des corps gras et des éthers de la glycérine.

(1) Schiff, Ann. der Ch. und Ph. t. XCVIII, p. 86, et Rép. de Chimie pure, 1862, p. 482.

(2) Henninger et Tollens, B. S. C. 1869, t. XI, p. 394.

(3) Lorin, C. R. t. LXXXII, pages 629 et 750.

RÉACTIFS DE LA GLYCÉRINE

Deux gouttes d'acide phénique donnent, dans un liquide étendu de 3.000 à 5.000 parties d'eau, avec une goutte de perchlorure de fer, une coloration bleue sensible, qui disparaît par addition de 6 à 8 gouttes de glycérine. S'il y a de la glycérine dans la solution, la réaction n'a pas lieu.

Dans le vin, la bière, on peut reconnaître ainsi 1 0/0 de glycérine. Si les liquides sont très étendus, s'ils contiennent de fortes proportions de sucre ou d'éléments extractifs, s'ils sont colorés, on peut les évaporer au bain-marie, reprendre le résidu par l'alcool éthéré, évaporer, reprendre par l'eau et faire l'essai sur cette liqueur aqueuse. Les solutions alcalines sont d'abord acidulées. (D'après le *Pharmaceut. Zeitschr. f. Russland*).

M. Spencer (1) indique le réactif suivant :

On traite la substance par un peu d'acide pyrogallique et quelques gouttes d'acide sulfurique dilué. Puis on fait bouillir jusqu'à ce que le mélange devienne rouge. On ajoute alors un peu de protochlorure d'étain, et il se produit une belle coloration violette.

(1) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 1891, p. 560.

DOSAGES DE LA GLYCÉRINE

La détermination de la glycérine dans les divers corps qui en contiennent, comme les corps gras, les huiles, la bière, le vin, permet aux chimistes de reconnaître les diverses falsifications dont ces corps ont pu être l'objet. On a indiqué un grand nombre de procédés, et cela, parce qu'ils ne donnent tous que des résultats plus ou moins approchés. On conçoit donc que pour rendre plus clair l'exposé de ces diverses méthodes, nous ayons été amené à faire choix d'un plan. Il nous a paru convenable de suivre l'ordre suivant, qui nous a rendu de grands services dans nos recherches bibliographiques.

Dosage dans les savons, dans les solutions aqueuses de glycérine (glycérine commerciale), dans les graisses et les huiles, dans la cire (recherche des falsifications), dans la bière et dans le vin.

Toutes ces méthodes sont basées soit sur le point d'ébullition de la glycérine, soit sur sa solubilité dans un mélange éthéro-alcoolique, soit sur son oxydation par le permanganate de potasse, propriétés de la glycérine que nous avons exposées dans la partie chimique, et qu'il nous paraît inutile de répéter ici.

§ I. — DOSAGE DANS LES SAVONS.

M. Spencer (1) a décrit le procédé suivant :

Prendre 5 grammes de savon, le dissoudre dans l'eau

(1) Journal de Pharmacie et de Chimie, 1891, page 560.

chaude et le décomposer à l'aide de l'acide sulfurique dilué. On laisse reposer une demi-heure, et on sépare par filtration les acides gras mis en liberté. On lave le filtre avec un peu d'eau, qu'on réunit au liquide filtré. On neutralise exactement ce liquide avec du CO^3Ba et on filtre à nouveau. On lave le filtre avec très peu d'eau. On évapore ces liqueurs réunies au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse. Le résidu est constitué par un mélange de glycérine et de certaines matières organiques telles que la matière colorante, etc. On enlève la glycérine à l'aide d'un mélange de 3 parties d'alcool et de 1 partie d'éther. On jette sur un filtre, qu'on lave avec le mélange éthéro-alcoolique, puis on évapore au bain-marie. Le résidu subit encore deux fois ce traitement. Il suffit, en dernier lieu, de le peser après refroidissement sur un dessiccateur.

§ II. — DOSAGE DANS LES SOLUTIONS AQUEUSES.

(Glycérines commerciales.)

On a proposé divers procédés.

1° Procédé Morawski (1). — On pèse 50 à 60 grammes d'oxyde de plomb desséché dans un creuset à $130-150^\circ$. On ajoute alors deux à trois grammes de glycérine à essayer. On dessèche le mélange d'abord à 100° pendant une heure, puis à $120-130^\circ$ pendant trois heures, ou mieux jusqu'à ce que le poids du mélange reste constant. En multipliant l'augmentation de poids que subit l'oxyde de plomb par 1,3429, on obtient la quantité de glycérine contenue dans le produit commercial. D'après l'auteur, il ne peut se former que le produit $\text{C}^3\text{H}^6\text{PBO}^3$ qui contient $\text{C}^3\text{H}^6\text{O}^2$.

(1) Union pharmaceutique, 1882, p. 447.

Les erreurs varient entre 0,6 et 1,2 pour cent.

2° *Procédé Benedikt et Zsigmondy* (1). — On dissout 0 gramme 2 à 0 gramme 50 de glycérine dans 200 à 300 cc. d'eau, puis on ajoute 10 grammes de potasse caustique à l'alcool. Dans cette liqueur on verse du permanganate en dissolution à 5 %. (on peut aussi employer le permanganate en poudre), jusqu'à ce que la teinte du liquide ne soit plus verte, mais franchement bleue ou noirâtre. On chauffe alors jusqu'à l'ébullition. Il se dépose du MnO_2 , la liqueur change de nuance et vire au rouge.

Une addition d'anhydride sulfureux en solution aqueuse le décolore. On filtre sur un filtre sans pli assez grand ; et on lave à l'eau chaude. Il arrive souvent que les eaux de lavage sont troublées par du MnO_2 . Ce trouble disparaît quand on acidule la liqueur à l'aide de l'acide acétique. (Cet acide met SO_2 en liberté, il n'y a pas à s'en préoccuper.)

La liqueur acétique, portée à l'ébullition, est précipitée par l'acétate de calcium. Il se forme un précipité qui, outre l'oxalate de calcium, peut contenir de l'acide silicique et quelquefois du gypse. On ne peut donc pas le calciner et peser le résidu comme carbonate de chaux. Aussi dose-t-on l'oxalate, soit par le MnO_4K en liqueur acide, ou l'acide carbonique dans le carbonate produit dans la calcination de l'oxalate.

3° *Procédé Fox et Wanklin* (2). — Leur dosage repose sur la propriété que possède le permanganate de potasse en solution fortement alcaline, de transformer la glycérine en acide oxalique. La réaction a lieu suivant l'équation



(1) Union pharmaceutique, 1885, p. 459.

(2) Chemical News, 8 janvier 1886, p. 15, et Union pharmaceutique, 1886, p. 362.

L'oxalate formé peut être précipité par un sel de chaux, et la proportion d'acide oxalique déterminée

On opère ainsi : La solution aqueuse de glycérine est rendue fortement alcaline par l'addition de 5 grammes de potasse caustique solide. On ajoute alors graduellement du permanganate de potasse pulvérisé, jusqu'à ce que la solution prenne une couleur rose permanente. La solution est alors portée à l'ébullition pendant une demi-heure, puis on décompose l'excès de MnO^4K par l'acide sulfureux que l'on peut employer soit gazeux, soit en solution.

La solution, qui maintenant doit être incolore, est séparée par filtration d'avec le précipité de MnO^2 . Rendue acide par l'acide acétique et portée à l'ébullition, on y ajoute un sel de chaux, et on recueille l'oxalate résultant sur un filtre, qu'on lave soigneusement à l'eau bouillante. Comme le précipité peut ne pas être de l'oxalate de chaux pur on détermine l'acide oxalique par le MnO^4K en solution acide à l'aide du procédé ordinaire.

4° *Procédé de M. Victor Planchon* (1). — L'auteur a remarqué que dans l'oxydation de la glycérine, par le procédé Fox et Wanklin, à l'aide de permanganate de potasse en solution alcaline, la réaction était incomplète.

On obtenait l'acide oxalique suivant l'équation



Il propose d'oxyder la glycérine par le permanganate de potasse en solution acide. Dans ce cas l'oxydation est complète et se fait d'après l'équation :



(1) Comptes rendus, t. CVII (1888), p. 246 et B.S.C (3), t. II, p. 57.

Il suffit de chauffer légèrement. L'acide carbonique se dégage à partir de 40° et lorsqu'on arrive à l'ébullition la décomposition est terminée. On détermine l'acide carbonique par l'augmentation de poids subie par un tube absorbant.

5° *Méthode au dichromate de potasse* (1). — Elle est basée sur le principe suivant : lorsqu'on chauffe la glycérine avec du dichromate de potasse et de l'acide sulfurique, elle est complètement oxydée et donne du CO^2 et de l'eau.

On dissout 1 gr. 5 de glycérine dans de l'eau, et on opère dans un matras de 100 cc de capacité. On ajoute de l'oxyde d'argent pour éliminer les chlorures et détruire les composés aldéhydiques. On laisse en contact pendant dix minutes. Puis on ajoute un léger excès de sous acétate de plomb, on porte à 100 cc et on filtre. On prend 25 cc de la liqueur filtrée et on y verse 40 à 45 cc d'une solution de dichromate de potasse acidulée par SO^4H^2 . Cette solution contient 74,86 de $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$ pour 150 cc d' SO^4H^2 et le tout est porté à un litre. Puis on ajoute 15 cc d'acide sulfurique concentré et on chauffe au bain-marie pendant deux heures. Au bout de ce temps on titre l'excès de dichromate à l'aide d'une solution titrée de sulfate de fer ammoniacal.

6° *Procédé Benedikt et Cantor* (2). — Il est basé sur la formation de triacétine, lorsqu'on chauffe la glycérine avec de l'anhydride acétique.

On chauffe pendant une heure à une heure et demie, au réfrigérant à reflux, dans un ballon de 100 cc, 1 gramme à 1 gr. 5 de glycérine à essayer, avec 7 à 8 grammes d'anhydride acétique et 3 grammes d'acétate de sodium fondu. Au bout de ce

(1) *Analyste*, t. XII, p. 44.

(2) *Dingler's polytechnisches journal*, t. CCLXXI, p. 91 et B. S. C

(3), t. I, p. 327, et *Union pharmaceutique*, 1890, p. 179.

temps on laisse refroidir, on ajoute 50 cc d'eau et on chauffe de nouveau à l'appareil à reflux, car la triacétine est entraînée par la vapeur d'eau.

Lorsque l'huile qui se trouvait au fond du vase est complètement dissoute, on filtre, afin de séparer le liquide d'un précipité blanc floconneux, formé en grande partie par les impuretés que contenait la glycérine. Le filtre étant lavé et les liqueurs réunies et refroidies, on neutralise exactement, en présence de phénolphthaléine (ajoutée jusqu'à ce que la solution se colore en jaune rougeâtre) par une liqueur de soude à environ 20 gr. par litre. Il faut avoir soin de ne pas ajouter un excès de soude, car la triacétine est facilement saponifiée.

On ajoute alors 25 cc de lessive de soude à environ 10 %₀. Le mélange est chauffé pendant 15 minutes et on titre l'excès d'alcali avec de l'acide chlorhydrique normal. On détermine d'autre part la teneur des 25 cc de soude employés. La différence entre les deux titres fournit la quantité d'alcali employée pour saponifier la triacétine, d'où on peut déduire la quantité de glycérine que renferme l'échantillon.

7° *Procédé de M. Charles Deiss* (1). — Il repose sur l'absorption de l'eau par un poids constant d'un mélange de glycérine et d'acide phénique, absorption qui est en raison inverse du degré de concentration de la glycérine.

Pour opérer, on pèse exactement, dans un matras de 100 cc, 10 grammes de glycérine à titrer et 6 grammes d'acide phénique pur cristallisé préalablement, liquéfié à la chaleur du bain marie. On mélange le tout et on laisse refroidir. Ceci fait, on remplit une burette de Mohr à diamètre étroit de la liqueur d'essai.

Acide phénique pur, cristallisé.	50 gr.
Eau distillée.	1000 gr.

(1) Union pharmaceutique, 1890, p. 221.

On fait tomber le liquide de la burette dans le matras avec précaution, centicube par centicube, jusqu'à trouble blanc laiteux semblable à un précipité chimique et disparaissant par l'agitation. A partir de ce moment on ajoute la liqueur d'essai goutte à goutte en agitant chaque fois jusqu'à trouble persistant et prononcé. Il suffit de deux gouttes au plus pour obtenir ce résultat.

En opérant sur de la glycérine pure et anhydre, il faut employer 28 cc 15 de la liqueur d'essai. L'auteur a remarqué qu'à une diminution du titre de la glycérine correspond une diminution du nombre de divisions de la burette, et qu'à une diminution de 1 % dans ce titre, c'est-à-dire à une glycérine à 99 %, correspond une diminution de 0,39 de la liqueur d'essai et n'exige plus que 27 cc 76 de liqueur.

Soit maintenant une glycérine de titre inconnu à doser. On opère comme ci-dessus. Soit q le nombre de divisions de la liqueur d'essai exigé, N la différence de titre de cette glycérine avec la glycérine à 100 %, l'équation suivante nous donne N .

$$28,15 - q = N \times 0,39 \quad N = \frac{28,15 - q}{0,39}$$

et le titre sera $100 - N$.

A la température de 11° que l'auteur propose d'employer pour effectuer cette opération, l'équation précédente devient :

$$21,40 - q = N \times 0,28$$

On peut d'après l'auteur effectuer les dosages de glycérine par ce procédé malgré la présence de matières extractives, salines, colorantes.

§ III. — DOSAGE DANS LES CORPS GRAS

On doit tout d'abord saponifier les corps gras, et les diverses méthodes employées pour le dosage de la glycérine dans les solutions aqueuses deviennent applicables.

Si l'on emploie la méthode de Benedikt et Zsigmondy, il convient de rappeler que l'on doit séparer la totalité de l'alcool, car par l'action du MnO^+K l'alcool étendu fournit de l'acide oxalique. De plus les acides des séries acétiques ne sont pas transformés par le MnO^+K en acide oxalique, tandis que les acides de la série acrylique le sont.

1° *Méthode Benedikt et Zsigmondy.* — Ils saponifient les corps gras par l'hydrate de potasse dissous dans l'alcool méthylique pur. On reprend le savon par l'eau pour en déplacer les acides gras par HCl . En chauffant au bain-marie les acides gras se rassemblent et se concrètent par le refroidissement, en sorte qu'il est facile de les séparer de la liqueur acide contenant la glycérine.

Si l'on a affaire à des acides gras très fusibles, il est bon d'ajouter un peu de paraffine à point de fusion très élevé.

On filtre, on lave, et les liqueurs réunies dans un matras spacieux sont alcalinisées par 10 gr. de potasse caustique.

On opère, pour la suite, comme pour les dissolutions aqueuses de glycérine, et on prend 2 à 3 gr. de corps gras qui représentent en général 0,2 à 0,3 de glycérine.

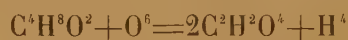
2° *Observations et modification de M. W. Johnstone (1).* — M. Johnstone fait observer que dans la méthode précédente,

(1) Society Chem. Ind., t. X, p. 203 et BSC, 1892, p. 1036.

quoique l'on ait remplacé l'alcool éthylique par l'alcool méthylique dans la saponification des corps gras, il reste toujours de l'alcool avec la glycérine.

Il est impossible, en effet, d'éliminer les dernières traces d'alcool par évaporation, sans perdre en même temps une quantité appréciable de glycérine.

De plus, l'auteur montre que le procédé Benedikt est impraticable avec les graisses et les huiles, car ces matières grasses contiennent en général des acides gras solubles, et ces acides gras, l'acide butyrique, par exemple, sont transformés en acide oxalique par ébullition avec MnO^4K .



Aussi l'auteur pour parer à cet inconvénient, opère-t-il à froid et à l'aide du *manganate de potasse* en présence d'un excès d'alcali. Il obtient à l'aide de ce procédé des nombres concordants. L'acide butyrique ne serait pas oxydé, paraît-il, par le manganate de potasse en présence d'un excès d'alcali.

§ IV. — DOSAGE DANS LES CIRES

Les analyses faites sur les corps gras ont permis de démontrer qu'il n'y avait jamais dans ces substances plus de 10 % de glycérine. Comme la cire d'abeilles n'en contient pas, on conçoit que le chiffre indiqué par le dosage de la glycérine dans la cire, multiplié par dix, donne très approximativement la quantité de graisse ajoutée.

§ V. — DOSAGE DANS LES BIÈRES

On ajoute quelquefois de la glycérine aux bières, soit pour relever le goût de celles qui sont plates, soit pour masquer le

mouillage. Un détaillant qui veut mouiller sa bière, ajoute un peu d'acide picrique pour simuler le houblon, et de la glycérine pour remplir l'office d'extrait. Mais il est forcé d'employer beaucoup trop de cette dernière, ce qui permet de retrouver la fraude.

1^o *Méthode*. — On évapore à sec dans le vide 300 cc. de bière et l'on malaxe le résidu avec de l'éther de pétrole.

On ajoute de la baryte ; on évapore de nouveau dans le vide et on épuise par un mélange de 200 cc. d'éther pur et anhydre et de 200 cc. d'alcool absolu. Enfin on évapore la solution éthéro-alcoolique et on maintient le résidu pendant 24 heures sur l'anhydride phosphorique dans le vide.

Il reste de la glycérine pure, qui peut être pesée directement.

2^o *Méthode de M. Clausnizer* (1). — Ce procédé est, d'après son auteur, le plus parfait. Il opère de la façon suivante :

Dans une capsule tarée on évapore 50 cc. de bière. Quand le dégagement d'acide carbonique a cessé, on ajoute trois grammes de chaux éteinte et on évapore le tout en consistance de sirop. On ajoute ensuite 10 grammes de marbre grossièrement pulvérisé et on évapore jusqu'à ce que la masse devienne solide. On pèse à nouveau la capsule, et on réduit en poudre son contenu.

Une partie de cette poudre, les $\frac{2}{3}$ ou $\frac{3}{4}$, est soumise à l'action de 20 cc. d'alcool à 80-90° pendant quatre heures dans un appareil à extraction. L'extrait alcoolique est mêlé à 25 cc. d'éther anhydre et après un repos d'une heure on filtre la liqueur et on reçoit le liquide, qui s'écoule, dans un petit flacon taré.

On lave le filtre et le précipité avec une liqueur contenant

(1) Zeitschr. für anal. chem., 1881, p. 51-82.

2 d'alcool pour 3 d'éther. On réunit les liqueurs dans le petit flacon et on distille très lentement au bain-marie, jusqu'à ce que tout l'éther et l'alcool se soient évaporés. Le résidu qui est dans le flacon, est porté rapidement et maintenu à 100-110° jusqu'à ce qu'il ne perde pas plus de 2 mm. en deux heures. On pèse, et du résultat trouvé il est facile de déterminer la quantité de glycérine contenue dans la bière.

L'auteur a trouvé dans des bières pures des nombres variant entre 0 gr. 20 et 0 gr. 26.

Pour compléter ces indications, nous devons ajouter que le rapport pondéral entre l'alcool et la glycérine existant dans la bière varie entre 4,140 et 5,497 pour % d'alcool.

Nous n'indiquons ici que pour mémoire le procédé préconisé par M. Diez, qui sera décrit à propos de la détermination de la glycérine dans les vins.

§ VI. — DOSAGE DANS LES VINS

On sait que le vin est un produit complexe formé d'éléments dont les quantités respectives peuvent varier, mais dont les rapports ne varient que dans des limites très étroites. Il est évident que les additions d'eau, d'alcool, du mélange de ces deux liquides, ou de la glycérine à un vin, seront décélés, par les variations qu'auront subies les rapports de ces diverses substances entre elles.

M. Pasteur a démontré que la glycérine, produit constant de la fermentation alcoolique, forme dans le vin, du onzième au quatorzième en poids du poids de l'alcool. On conçoit donc que le dosage de la glycérine dans les vins ait appelé l'attention des chimistes ; cela leur a permis de révéler l'addition de glycérine qui a pu être ajoutée au vin pour lui donner une saveur douce et non sucrée, très agréable au goût, et aussi pour empêcher la fermentation acétique.

1° *Procédé Chancel*. — On prend 100 cc. de vin, on y ajoute de la chaux délitée, de manière à dépasser la saturation des acides ; on évapore au bain-marie, presque à sec, puis on reprend le résidu par des lavages successifs de 5 cc. chacun, d'un mélange d'une partie d'alcool à 85° et de deux parties d'éther.

On évapore le tout dans la fiole même. Puis on verse le tout en lavant avec de l'eau, dans une capsule de platine tarée, et on évapore au-dessous de 100° jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de perte de poids. En multipliant l'augmentation de poids de la capsule par 1,7 on a le poids de la glycérine.

2° *Procédé Macagno* (1). — On fait digérer de 250 cc. à 1 litre de vin, avec de l'hydrate de plomb, récemment précipité ; on évapore au bain-marie, puis on reprend le résidu par l'alcool et on fait passer dans la liqueur, un courant d'acide carbonique. On filtre pour isoler le CO^2Pb et l'on évapore doucement. Le résidu est formé de glycérine presque pure, que l'on pèse.

3° *Procédé de M. Pasteur* (2). — 250 cc. de vin sont décolorés par 20 grammes de charbon animal, on filtre et on lave bien le charbon sur le filtre. Le liquide filtré est évaporé doucement à 60 ou 70° et, lorsque son volume est réduit à 100 cc. environ, on le traite par quelques grammes de chaux éteinte, pour saturer tous les acides. On achève l'opération dans le vide sec. La masse qui reste est traitée dans un mortier par un mélange éthéro-alcoolique, formé de 1 d'alcool à 90° et de 1,5 d'éther rectifié à 62°. Chaque portion du lavage est jetée sur un filtre et le liquide éthéré est évaporé avec précaution

(1) DCG, 1874, p. 1191, et Union pharmaceutique, 1875, p. 335.

(2) Annales de Chimie et de Physique (3), t. LVIII, p. 422 (1860).

dans une capsule tarée, dont la dessiccation s'achève dans le vide sec.

La glycérine, ainsi préparée, est à peu près pure, comme le prouvent son analyse et sa saveur. Elle ne renferme pas plus de 1 à 1 1/2 pour 100 de matières étrangères.

4^o *Procédé Boussingault*. — C'est une modification du procédé Pasteur, pour les vins sucrés. Il fait fermenter le vin pour détruire le sucre et dessèche la glycérine à une température ne dépassant pas 30°.

Par ce procédé, on n'obtient pas la teneur en glycérine du vin, au moment de l'essai, mais bien la somme de la glycérine, existant dans le vin, plus celle produite par la fermentation ultérieure du sucre.

Procédé Ch. Blarez(1). — C'est la méthode Chancel, modifiée. On prend 100 cc. de vin, qu'on réduit, par évaporation, au 1/5 de son volume. Après refroidissement, on délaye dans 60 à 70 cc. d'alcool fort, on ajoute une pincée de chaux en poudre ou d'hydrate de baryte en cristaux, de façon à faire changer la couleur. On jette sur un filtre et on lave à plusieurs reprises le résidu par de l'alcool fort. La solution alcoolique est évaporée au bain-marie à siccité, après mélange d'un peu de sable pur. Le résidu, refroidi, est ensuite épuisé par un mélange éthéro-alcoolique, formé d'une partie d'alcool et deux parties d'éther. On laisse déposer, on filtre et on évapore au bain-marie jusqu'à ce que le résidu soit devenu pâteux. On entretient l'action de la chaleur pendant une demi-heure, et l'on pèse après refroidissement.

La glycérine étant pesée, on l'incinère, on pèse les cendres, s'il en existe, et on en déduit le poids.

(1) Encyclopédie des sciences médicales.

6° *Procédé Viard* (1). — Il prend 500 cc. de vin et ajoute de l'eau de chaux limpide, jusqu'à ce que le vin devienne noir ; on filtre et on lave le filtre à l'eau chaude ; puis on évapore le tout au bain-marie très lentement, en réglant l'évaporation, de façon, qu'il faille de 12 à 20 heures pour évaporer un litre d'eau. Lorsqu'on a obtenu un extrait pâteux, on termine l'évaporation dans le vide sec à froid.

On traite alors le résidu pâteux par un mélange éthéro-alcoolique (100 d'alcool à 92° pour 150 d'éther à 62°.) On met en contact avec ce résidu 10 cc. du mélange, et on verse le liquide dans un ballon par décantation ; on fait cette opération 4 à 5 fois, et on termine le lavage avec 20 cc. d'éther.

On évapore la solution alcoolique dans le ballon.

Lorsqu'il ne reste que peu de liquide, on le verse dans une capsule de platine tarée, ainsi que le lavage du ballon, qui est fait avec de l'eau.

On évapore à 50° le reste du liquide, et, lorsqu'on obtient un liquide visqueux, on termine l'opération dans le vide à froid. L'augmentation de poids de la capsule donne celui de la glycérine.

7° *Procédé Raynaud* (2). — L'auteur a observé que le dosage de la glycérine par le procédé Pasteur, se fait exactement quand on opère sur des vins purs, tandis que ce même dosage donne des résultats erronés, lorsqu'on les effectue dans les vins qui ont été plâtrés et qui renferment toujours du sulfate de potasse. Dans ce cas, il a toujours obtenu une séparation incomplète et la glycérine pesée renfermait du CO^3K^2 et des matières extractives.

(1) *Traité Général de la Vigne et des Vins*, par Emile Viard. Paris, Dujardin, p. 741.

(2) *Comptes Rendus*, 1880, t. XC, p. 1077.

Il attribue cela à la propriété que possède la glycérine, de dissoudre notablement les sels potassiques et un grand nombre d'autres substances.

L'expérience lui a montré que ce pouvoir dissolvant subsiste encore dans une liqueur éthéro-alcoolique et que, de plus, une solution éthéro-alcoolique de glycérine peut dissoudre, en même temps, du CO^3K^2 et des matières extractives. Et, qu'en fait, il y a d'autant plus de matières extractives dissoutes, qu'il y a, d'abord, en solution, plus de carbonate de potasse. Par suite, il opère de la façon suivante :

Le vin, réduit au $\frac{1}{5}$ de son volume par évaporation, est additionné d'acide hydrofluosilicique, puis d'alcool.

Les métaux alcalins sont ainsi précipités, et l'on peut recueillir les fluosilicates, si on veut doser le K et le Na.

On ajoute ensuite de l'hydrate de baryte en léger excès, et on évapore le tout dans le vide, sur une certaine quantité de sable quartzeux, destiné à diviser la masse extractive.

On épuise, par un mélange d'alcool et d'éther absolument purs, on évapore lentement la solution et l'on abandonne le résidu dans le vide sec pendant 24 heures, au-dessus de l'anhydride phosphorique.

La glycérine, ainsi obtenue, est à très peu près pure ; par incinération, elle ne laisse que quelques milligrammes de cendres.

Pour vérifier la pureté de la substance obtenue, l'auteur se base sur ce que la glycérine distille sans altération dans le vide à la température de 180° , tandis que les matières étrangères qu'elle peut contenir ne subissent pas de décomposition à cette même température, et il fait la distillation dans le vide à l'aide d'un appareil très simple.

Un tube de verre est déposé horizontalement dans un bain de paraffine ; on glisse jusqu'au milieu de ce tube une petite nacelle tarée, renfermant la glycérine impure. On ferme une

extrémité du tube, on met l'autre en communication avec une machine à faire le vide. La température du bain est élevée progressivement jusqu'à 180° et maintenue à ce point, puis on fait le vide dans ce tube. Toute la glycérine se volatilise peu à peu, elle se condense en grande partie à l'extrémité froide du tube. Après quelque temps, il ne reste plus dans la nacelle que les matières étrangères fixes. On rend l'air, on retire la nacelle, et l'on en prend le poids.

Cette méthode, par la volatilisation de la glycérine, peut être appliquée à un dosage rapide, en opérant directement : l'extrait de 10 cc. de vin est neutralisé par une liqueur alcaline, puis desséché dans le vide, à la température ordinaire. L'extrait neutre est pesé, exposé dans le vide à la température de 180° et pesé de nouveau. La perte de poids représente la glycérine.

M. Ch. Girard a légèrement modifié ce procédé.

Procédé F. Jean. — On évapore 250 cc de vin jusqu'à 100 cc environ. On agite alors ce vin avec l'oxyde de plomb récemment précipité, puis on rend alcalin par addition d'eau de baryte. On filtre, on lave et on neutralise le liquide filtré par l'acide sulfurique dilué. On concentre dans une capsule plate en porcelaine ; lorsque le volume du liquide est réduit à environ 50 cc on y incorpore 5 grammes d'oxyde de plomb, 10 grammes de sable et 20 grammes de sulfate de baryte. On évapore et on sèche à 100°. On a soin pendant cette dessiccation de remuer avec une baguette de verre afin d'éviter les projections. On pulvérise la masse desséchée et on l'épuise par un mélange de 1 d'alcool à 36° et 1 d'éther sulfurique à 62°, on décante le liquide éthéro-alcoolique et on s'arrange de façon à en avoir 60 cc.

Concentrer à basse température 30 cc du mélange éthéro-alcoolique dans une capsule plate en verre de Bohême, puis

ajouter 20 grammes de litharge sèche et pulvérisée, évaporer au bain-marie, maintenir à l'étuve à 105-110° jusqu'à poids constant et noter l'augmentation de poids de la litharge.

D'autre part on évapore dans une capsule très large et plate en verre de Bohême le reste du liquide et on maintient à l'étuve à 160-170° jusqu'à poids constant et on pèse.

L'augmentation du poids de la litharge, diminuée du poids des matières non volatiles à 160-170°, multipliée par 1,243 puis par 8, donne le poids de la glycérine contenue dans un litre de vin.

Méthode Rouquès (1). — Ce procédé est, d'après son auteur, plus rapide que celui de Pasteur et Raynaud.

On prend 250 cc de vin, on ajoute partie égale d'une solution saturée à froid de tartrate de strontiane et on évapore le tout. Tout d'abord il ne se manifeste aucune réaction dans le liquide. Mais petit à petit il se trouble et, la chaleur aidant, le tartrate de strontiane se change totalement en sulfate de strontiane insoluble. Il s'est produit dans ce cas une double réaction, l'acide sulfurique du disulfate de potasse s'est uni à la strontiane pour former du sulfate insoluble. De plus la potasse devenue libre a formé avec l'acide tartrique du bitartrate de potasse qui se précipite lorsqu'on continue l'évaporation.

La solution primitive est évaporée jusqu'à réduction des trois quarts, puis à ce moment saturée par la chaux. La fin de l'évaporation est terminée dans le vide à sec.

Comme précédemment le résidu est repris par l'alcool éthéré qui, par son évaporation, laisse la glycérine presque pure.

Il est évident que souvent l'on ajoute au vin un assez grand excès de tartrate de strontiane; mais cet excès n'a aucune

(1) Union pharmaceutique, 1884, p. 357.

influence fâcheuse sur les résultats, car le tartrate de strontiane est insoluble. Dans la liqueur il reste comme résidu avec les autres sels insolubles.

Procédé Médecus (1). — 500 cc de vin sont réduits par une douce chaleur à 100 cc ; on ajoute alors 13 centigrammes de sable et 3 cc de lait de chaux et on dessèche à sec. On fait quatre traitements successifs à l'alcool à 96° bouillant. On retire par la distillation 150 cc d'alcool, puis on évapore à l'état sirupeux. On traite par 10 cc d'alcool absolu, on met dans un flacon avec 15 cc d'éther, on bouche le flacon et on laisse reposer jusqu'à ce que le liquide devienne clair. On le verse dans un flacon léger et taré. On laisse le flacon pendant une heure dans une étuve à eau, on bouche le flacon qui est pesé quand il est refroidi. La glycérine n'est pas d'une pureté parfaite, mais les résultats sont constants.

Procédé Friedberg. — On évapore 100 cc de vin au bain-marie, ou mieux dans le vide ; on réduit le volume à 30 cc. On procède alors à l'élimination des matières azotées par l'acide phospho-tungstique. Aux 30 cc on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique et 6 cc d'une solution d'acide phospho-tungstique à 5 %. Le liquide filtré est évaporé au bain-marie ; on mélange un peu de lait de chaux pour obtenir une réaction alcaline, et environ 15 grammes de sable. Enfin on dessèche complètement la masse qui est introduite, sans perte, dans un appareil à déplacement à distillation continue, où elle est épuisée par 50 cc d'alcool à 96°. La solution alcool est concentrée à consistance sirupeuse et l'on obtient ainsi une glycérine relativement pure qu'on peut débarrasser des matières extractives par le mélange éthéro-alcoolique. On évapore à l'étuve ; le résidu fournit une glycérine presque pure.

(1) Year book, 1886, et Rep. der Analy. Chem. 1886.

Procédé Dietz (1). — L'auteur a songé à appliquer la réaction de Bauman (action du chlorure de benzoyle et de la soude caustique sur la glycérine). Il a remarqué qu'une solution aqueuse de glycérine, renfermant 0,1 de ce corps pour 10 cc et traitée par un mélange de soude caustique et de chlorure de benzoyle en proportions convenables, fournit d'une façon constante un poids d'éther benzoïque solide égal à 0 gr. 385.

Il opère de la façon suivante : une quantité mesurée de vin ou de bière est évaporée avec un lait de chaux, et l'extrait sec ainsi obtenu est repris par l'alcool. La liqueur alcoolique est additionnée de 1 fois 1/2 son volume d'éther et la solution éthéro-alcoolique évaporée au bain-marie. Le résidu est alors repris par une quantité d'eau telle, que l'on ait une solution de glycérine à 1-2 %. On prend alors une quantité de cette solution renfermant au maximum 0 gr. 2 de glycérine et on l'agite pendant 10 minutes avec 5 cc de chlorure de benzoyle et 35 cc de soude caustique à 10 %. Lorsque l'odeur de chlorure de benzoyle a disparu, on recueille le dépôt solide, on le lave, on le sèche et on le pèse.

0 gr. 385 correspondent à 0 gr. 1 de glycérine.

(1) Zeit f. phys. chem., 1887, p. 472-485. B S C, t. XLIX (1888), p. 412.

GLYCÉRINE AU POINT DE VUE PHARMACEUTIQUE

Les premières applications thérapeutiques de la glycérine datent de Th. de la Rue. Ce praticien essaya, dès 1846, à Londres, la glycérine contre les maladies de la peau et les brûlures. Le D^r Warington reconnut ses propriétés antiseptiques. A sa suite, les médecins anglais Jearsley, Wacley, Wilson, Gartner, etc., l'employèrent dans certaines affections cutanées. Demarquay, guidé par les observations du D^r Dallas, préconisa la glycérine dans le traitement des plaies en général, son emploi dans la grande chirurgie, et sa substitution aux corps gras, à cause de son onctuosité et de sa solubilité dans l'eau.

A la suite des travaux de Cap et Garot, de Trousseau, Caze-
nave, etc., la glycérine a été universellement employée. De
nos jours on n'utilise plus autant ses propriétés antiseptiques,
les méthodes de Lister ayant enlevé à cette question tout
intérêt.

Son introduction dans la pharmacie date de Cap et Garot
qui, par une communication à l'Académie de médecine et
diverses publications datant de 1854, indiquèrent toute une
série de préparations médicamenteuses auxquelles la glycérine
pouvait servir de base. De nos jours, le nombre ne fait que
s'accroître selon la volonté des médecins.

La glycérine étant employée à la fois comme médicament
interne et comme médicament externe, nous avons cru qu'il
était utile d'indiquer dans une première partie les falsifications
courantes dont pouvait être l'objet ce médicament, de rappeler

ensuite les moyens de reconnaître ces impuretés et d'obtenir enfin un produit pur. Dans un deuxième chapitre, nous indiquons son action physiologique, ses effets généraux, sa toxicologie et son emploi thérapeutique. Nous terminons par l'étude des formes pharmaceutiques auxquelles ce corps est mêlé. Nous suivrons dans cette dernière partie la marche indiquée par notre maître M. le professeur Gay, dans son cours de pharmacie galénique, et qu'il a condensé dans son opuscule : « Essai d'une classification des opérations et formes pharmaceutiques. » Nous terminons enfin par une série de formules dont la connaissance pourra être utilisée par le pharmacien.

ALTÉRATIONS ET IMPURETÉS. — D'après son origine, son mode de préparation, la glycérine peut renfermer de la chaux, du sulfate de chaux, du plomb, du cuivre, du chlorure de sodium, des acides oxalique, formique, butyrique, ainsi qu'un excès d'eau.

La glycérine officinale doit être préparée ou rectifiée par le procédé à la vapeur d'eau surchauffée.

Elle doit pour être acceptable, présenter les caractères suivants :

1° Liquide, incolore, inodore même lorsqu'on la frotte entre les mains.

2° La saveur doit être douce et sucrée, sans arrière-goût âcre ni amer.

3° Elle ne doit laisser aucun résidu fixe lorsqu'on la soumet à la combustion complète dans une capsule de platine.

4° La densité à 150° est de 1,26.

5° Elle ne doit produire aucune action sur la teinture de tournesol ni sur le sirop de violette.

6° Les réactifs du Pb, Ca, Cl, SO^4H^2 ne doivent y faire naître ni précipité ni coloration.

On doit ajouter que la glycérine a été quelquefois falsifiée

par l'addition de diverses matières sucrées telles que la glucose, le sirop de fécule, le sirop de sucre, le miel.

Toutes ces substances agissant sur la lumière polarisée, tandis que la glycérine pure est inactive, l'essai au polarimètre suffira pour indiquer leur présence et en apprécier les proportions.

Bolley propose, comme moyen propre à manifester la présence du sucre de canne ou du glucose, l'addition à la glycérine du chloroforme, et l'agitation des deux liquides mélangés à volumes égaux. Il se produit deux couches : la supérieure, formée par la glycérine hydratée ; l'inférieure, constituée par le chloroforme : celle-ci reste homogène, s'il n'y a pas de matière sucrée et abandonne un dépôt plus ou moins cristallin, si la glycérine renferme du sirop de sucre ou du glucose.

Lorsque la glycérine est mélangée avec du glucose, du sirop de fécule ou du miel, l'addition d'un fragment de potasse au liquide porté à l'ébullition donne lieu à une réaction brun foncé ; cette réaction ne se produit pas avec la glycérine pure.

D'après Hager (1), lorsque la glycérine a été falsifiée par du sucre ou de la dextrine, on s'en assure à l'aide du procédé suivant : on étend la glycérine d'eau, on ajoute du molybdate d'ammoniaque et quelques gouttes d'acide azotique, et on fait bouillir. En cas d'impuretés, le liquide se colore en bleu ; dans le cas contraire, il demeure incolore. Les proportions à employer sont :

Glycérine, V gouttes	Molybdate d' AzH^3 , 3 à 4 cgr.
H^2O distillée, 100 à 120 g^{mes}	AzO^3H pur, une goutte.

Faire bouillir pendant environ 2 minutes.

(1) Union pharmaceutique, page 36, année 1869.

M. J. Revel (1) a signalé une falsification de la glycérine à l'aide du MgCl^2 . Une petite quantité de cette glycérine calcinée dans une capsule de Pt répandait une odeur de caramel et laissait un résidu d'abord charbonneux qui, après calcination suffisante, devenait blanc. L'odeur de caramel aurait pu faire croire à la présence d'un glucose, tandis que les réactifs généraux ont permis de trouver du MgCl^2 (56 %). Le choix du MgCl^2 comme agent de falsification s'explique par les propriétés de ce sel, qui est incolore, neutre, déliquescent ; de sorte qu'il maintient onctueuses et humides les substances qui en sont imprégnées, de plus il est de très bas prix.

On a falsifié aussi la glycérine par le SO^4Mg (Lajoux, glycérine argentée (2)).

L'arsenic a été trouvé dans les glycérines allemandes, par le Dr Vulpius (3) qui le caractérise par le procédé suivant : Si dans un mélange de 2^{cc} de glycérine et de 3^{cc} d' HCl officinal, on introduit un fragment de zinc et qu'on expose à l'hydrogène qui se dégage un papier mouillé avec une solution de NO^3Ag à 50 %, il ne doit pas se produire dans l'espace de 15 minutes de taches jaunes qui deviennent noires quand on les mouille avec de l'eau. L'arsenic doit probablement provenir de SO^4H^2 employé dans la fabrication de la glycérine.

Le fer a été reconnu, grâce à la teinte noir bleuâtre que prit instantanément la glycérine dès qu'on lui eut ajouté 6 gr. de tannin, à l'effet d'obtenir un glycérolé au tannin. On peut expliquer la présence du fer en se rappelant la méthode admise par la pharmacopée belge pour l'obtention de la glycérine, et

(1) Revel, pharmacien à l'école pratique d'agriculture du Rhône. Union 1888, page 68.

(2) Union, 1886, page 183 et Journal de pharmacie et de chimie, 1886.

(3) Union pharmaceutique, 1889, page 233.

alors cette impureté serait due à la litharge qui contiendrait en outre du Pb, Cu, etc. (1)

Hager (2) et Ferdinand Jean (3) se sont occupés de la recherche des impuretés de la glycérine, ils y ont trouvé de l'*acide butyrique*, de l'*acide oxalique*, de l'*acide formique*. On reconnaît, d'après eux, l'*acide butyrique* en chauffant légèrement un mélange de glycérine suspecte, d'alcool fort et d' SO^4H^2 à 66° , on perçoit l'odeur d'éther butyrique (ananas).

2° Dans un tube fermé par un bout, on mêle volumes égaux de glycérine et d'acide sulfurique pur de densité 1.83 ; il se produit un dégagement de CO^2 et de CO qui se réitère par l'agitation.

Une solution de NO^3Ag mêlée à la glycérine laisse apercevoir, après quelque temps, un dépôt noir d'argent réduit, lorsque cette dernière contient de l'*acide formique*. Dans ce cas, si on la chauffe avec de l'alcool à 40° et une goutte de SO^4H^2 on percevra l'odeur de formiate d'éthyle (fleurs de pêcher).

L'*acide oxalique* se déterminera en faisant bouillir une très petite quantité de glycérine avec une dissolution de CaCl^2 additionnée d' AzH^3 , qui se troublera et laissera déposer un précipité blanc d'oxalate de chaux.

Comme conclusion, les réactifs généraux de la chimie minérale permettront de reconnaître les métalloïdes et les métaux qu'on aurait pu ajouter accidentellement ou frauduleusement à la glycérine. La KOH, le molybdate d' AzH^3 et l' NO^3H , l' SO^4H^2 et l'alcool fort mettront en évidence les autres impuretés.

(1) Union pharmaceutique, 1879, pages 327, 337.

(2) Union pharmaceutique, 1868, page 71.

(3) Union pharmaceutique, 1882, page 495.

ACTION PHYSIOLOGIQUE.

Appliquée sur la peau, elle donne lieu à une sensation de fraîcheur, probablement parce que, par son avidité pour l'eau, elle attire l'humidité de l'air. Si on la laisse longtemps en contact avec la peau, les cellules épidermiques superficielles sont désagrégées et un épithélium plus jeune est mis à nu. On conçoit donc qu'elle rend la peau plus molle et plus onctueuse. D'autre part, comme ce liquide n'est pas volatil et qu'il ne rancit point, on conçoit qu'il puisse servir fort utilement d'agent de cosmétique protecteur contre le froid. Aussi, dans les pays froids, en Russie, est-il d'usage de s'en couvrir d'une légère couche les lèvres et le nez et même la figure avant de monter en traîneau. On a agité longtemps la question de savoir si la glycérine ainsi appliquée en onctions sur la peau est absorbée. Des expériences ont été faites dans ce sens par Hébert, Vigier, etc., et il en résulte que la glycérine n'est pas absorbée par la peau.

Appliquée sur la peau dénudée ou les muqueuses, elle donne lieu à de la cuisson, et les douleurs qu'elle peut provoquer sur des brûlures peuvent même devenir intolérables et donner lieu à de légers phénomènes inflammatoires.

Injectée sous la peau, elle ne provoque pas d'inflammation. Elle est rapidement absorbée par le tissu cellulaire et ne donne lieu qu'à un peu de cuisson, c'est là l'origine de l'emploi de la glycérine comme véhicule de solutions destinées à être administrées en injections hypodermiques.

Son action sur l'estomac et l'intestin n'est pas davantage irritante, du moins quand la glycérine est donnée à dose thérapeutique. Une fois dans l'intestin, elle doit être vite absorbée

par les vaisseaux sanguins et les chylifères. La glycérine est, en effet, un produit constant de la digestion des graisses dans l'intestin grêle, puisque le suc pancréatique saponifie les graisses et met de la glycérine en liberté.

A doses faibles, elle est bien supportée par le tube intestinal. Aux doses de 40 à 60 grammes, elle donne lieu à des effets laxatifs précédés de coliques.

Toxicologie. — D'après Dujardin-Beaumetz et Audigé (1) la glycérine devient, à hautes doses, un poison énergique. Après l'ingestion de ce produit, l'animal devient triste, inquiet, il isse du sang, il vomit. Plus tard, il survient une sécheresse accentuée des muqueuses, de la langue et de la bouche ; la conjonctive est moins humide, la soif est vive. A ce moment, la température commence à baisser ; des troubles du système moteur apparaissent. L'abaissement de la température augmente, la respiration diminue de fréquence, le pouls devient faible, et l'animal succombe dans le coma, ou bien si la dose est excessive, au milieu de convulsions tétaniques qui rappellent le strychnisme, et avec lesquelles la température subit une ascension très marquée.

A l'autopsie, le foie a été trouvé fortement congestionné, d'un brun rougeâtre accentué, sa consistance altérée, et le siège d'une désorganisation profonde. La muqueuse intestinale présente des points hémorragiques à sa surface, il y a du sang dans le canal intestinal. Ces mêmes lésions se retrouvent dans les reins. Les poumons sont gorgés de sang. Le cœur est distendu, ses cavités sont remplies de caillots ; le sang est épais et noirâtre. Les méninges sont congestionnées. La vessie renferme une urine sanguinolente.

(1) Sur les propriétés toxiques de la glycérine. Bulletin thérapeutique, t. XCI, p. 56, 66, 1876.

Tous ces symptômes sont ceux de l'alcoolisme aigu, et pourraient aider à prouver, avec l'étude chimique, que la glycérine est un alcool.

Administrée à doses thérapeutiques : 1° la glycérine diminue l'urée dans le sang et l'urine ; elle ralentit donc la combustion des matières azotées de l'organisme ; 2° elle augmente la température et l'exhalation d'acide carbonique en même temps qu'elle augmente le poids, elle ne diminue donc pas la nutrition, et on est en droit de conclure que la glycérine diminue le processus de la désassimilation.

Élimination de la glycérine et modification des urines sous son influence. — Une partie de la glycérine est éliminée avec les urines quand elle est en excès. Comme, de plus, on ne la retrouve pas ni dans la sueur, ni dans les matières fécales, ni dans le sang, on doit admettre qu'elle est brûlée dans son passage à travers l'organisme en produisant de l'eau et de l'acide carbonique.

De plus, l'urée, les chlorures et les phosphates augmentent dans les urines, tandis que l'alcalinité, dans les cas d'alcaliescence, diminuent. On trouve, en outre, dans les urines, un principe réducteur qui, d'après Plosz, serait de l'aldéhyde glycérique.

D'après Schutzen, la glycérine favoriserait la combustion du sucre dans l'économie animale, d'où son pouvoir dans le diabète sucré.

On utilise les propriétés antiseptiques de la glycérine pour la conservation des cadavres. Mélangée à 100 d'acide phénique pour 1.000 de glycérine, elle constitue l'injection de Laszkowski. Le liquide de Wickersheimer, qui constituerait un excellent liquide d'embaumement si la loi n'en interdisait l'emploi, s'obtient en faisant dissoudre dans 3 litres d'eau bouillante, 100 grammes d'alun, 25 grammes de NaCl, 12 d' AzO^3K , 60

de KOH, 10 d'acide arsénieux. On laisse refroidir, on filtre, et pour 10 litres de cette solution, on ajoute 4 litres de glycérine et 1 litre d'alcool méthylique.

On l'emploie à l'intérieur pour combattre les maladies des organes digestifs, dans la dysenterie, les fièvres infectieuses, comme médicament d'épargne. Associée à l'iode, on l'a essayée dans la phtisie pulmonaire. Comme médicament reconstituant, la glycérine est un remède avantageux dans la scrofule, le rachitisme et dans toutes les débilitations.

A l'extérieur on l'a utilisé contre les maladies de la peau, dans le traitement des ulcères, contre le croup, contre l'alopecie.

Depuis quelques années, en Allemagne, on emploie la glycérine contre la trichinose et comme tœnicide, et cela à la suite des observations de Fiedler et Mac Callum.

Fiedler (1) avait observé, en faisant des préparations microscopiques, que les trichines et leurs embryons étaient tués dès qu'ils étaient en contact avec la glycérine, même diluée de deux ou trois fois son poids d'eau. Il attribua ce résultat à l'avidité de la glycérine pour l'eau, grâce à laquelle elle se combinait à l'eau de constitution de ces parasites. De là, son emploi dans la trichinose. Et de fait, Merkel (2) cite le cas d'un homme qui échappa à la trichinose, ayant mangé de la saucisse remplie de trichine, par l'ingestion de vingt grammes de glycérine répétée cinq fois toutes les quatre heures.

M. Mac Callum dans le *British medical journal* (1888) indique que la glycérine tue le tœnia, et a substitué avec avantage la glycérine aux préparations nauséuses de fougère mâle. Il fait suivre, mais pas toujours, l'administration de la glycérine d'un léger purgatif.

(1) Deutsch. Arc. f. Klin. Med., 1887.

(2) Deutsch. Arc. f. Klin. Med., 1887.

§ II. — PRÉPARATIONS PHARMACEUTIQUES À BASE DE GLYCÉRINE,
OU DANS LESQUELLES ON SE SERT DE LA GLYCÉRINE.

1° *Extraits, glycéro-extraits.* — On sait que les extraits sont très difficilement conservés sans altération. M. Duquesne (1) en employant la glycérine dans la préparation des extraits préparés avec des sucres aqueux ou par l'intermédiaire de l'eau, obtient des produits qui possèdent les qualités des extraits bien préparés. La glycérine conserve à ces extraits, et au plus haut degré, l'odeur, la saveur de la substance qui les fournit ; elle leur assure la solubilité et une parfaite conservation. Ces extraits présenteraient l'avantage d'être immédiatement solubles dans une potion ou une solution, et pourraient être incorporés immédiatement sans aucune autre préparation à une pommade ou à un liniment.

Toutes ces préparations sont dosées à 50 p. 0/0 de glycérine. Il opère de la façon suivante :

Pour obtenir le glycéro-extrait de belladone, par exemple, il prend le suc bien clarifié par la chaleur, il le passe au blanchet et de préférence au filtre. Il l'additionne de glycérine dans la proportion du rendement, c'est-à-dire 20 grammes par kilogramme de plante fraîche. Puis il évapore au bain-marie, de manière à obtenir 40 grammes de produit par kilo de matière première.

Ce glycéro-extrait pourrait servir à préparer les solutions d'extrait, la pommade belladonnée, l'emplâtre, les suppositoires, etc..... D'après l'auteur, les glycéro-extraits sont d'une consistance parfaite et de conservation parfaite aussi.

Teintures. — M. Hammond (2) a remarqué qu'une mixture

(1) Union pharmaceutique, 1870, p. 237.

(2) Journ. de pharmacie et de chimie, juin 1890, p. 607.

de glycérine et de teinture d'iode agit plus énergiquement que la teinture d'iode seule. Il pense que la glycérine empêche la volatilisation de l'iode.

D'autre part, la glycérine ajoutée à la teinture de rhubarbe, dans la proportion de 1 à 10, s'opposerait à la précipitation de la teinture et la rendrait plus stable (1).

Il résulterait de ces observations que l'addition de glycérine aux teintures les rendrait plus stables.

Huiles médicinales. — Nous indiquons ici une préparation de baume tranquille à la glycérine, quoique la place de cette observation doive être aux glycérolés. Mais comme le baume tranquille est classé parmi les huiles médicinales, par analogie nous plaçons ici l'observation de Cap et Garot. Ces auteurs proposent un glycérolé de plantes narcotiques, autrement dit : *baume tranquille à la glycérine* qui se conserve intact et de parfaite odeur. Ce glycérolé, au lieu d'être vert comme le baume tranquille à l'huile, qui ne contient en dissolution que la chlorophylle inerte, est d'une couleur brun rougeâtre indiquant que les matières extractives des plantes narcotiques s'y trouvent en dissolution. Et sous ce rapport nul doute que le baume tranquille à la glycérine ne soit infiniment plus efficace que celui préparé à l'huile. Ce dernier a le désagrément de salir le linge, de rancir au bout de quelques mois, et son odeur n'est pas toujours irréprochable. On l'obtient suivant les proportions indiquées au Codex, et en substituant la glycérine à l'huile d'olive.

Contusez les plantes narcotiques fraîches, et mettez-les avec la glycérine au bain-marie. Chauffez ensuite jusqu'à ce que toute l'eau de végétation se soit évaporée, ce que l'on reconnaît

(1) Nouveaux remèdes, 1893, 15 février, p. 94.

à plusieurs indices : quand les plantes sont comme frites, quand le glycérolé porté à chaud pèse 28 à 29° au pèse-sirop, enfin, quand en projetant quelques gouttes de glycérolé sur des charbons ardents, elles s'enflamment sans pétiller. Arrivé à cet état, on passe avec expression à travers une toile et l'on verse ensuite le glycérolé réchauffé au besoin dans un vase dans lequel sont les plantes aromatiques sèches ou contusées. On laisse macérer quelques jours et l'on filtre.

Glycérés ou glycérolés. — Cap et Garot donnèrent le nom de glycérolé aux solutions médicamenteuses dont la glycérine est le véhicule. Ils les avaient séparés des glycérats dans lesquels la glycérine est unie à de l'amidon sous l'influence de la chaleur, et donne une sorte d'empois, qui sert alors de véhicule aux substances médicamenteuses. Les rédacteurs du Codex de 1866 et 1884 n'ont pas cru devoir maintenir cette division et désignèrent sous le nom de glycérés toutes les préparations pharmaceutiques auxquelles la glycérine sert de base. Nous observerons néanmoins la division de Cap et Garot, qui rendra notre étude plus facile.

On peut préparer les glycérés à l'aide de trois modes opératoires différents :

1° Par solution simple ; 2° par digestion ; 3° par coction. La préparation de ces glycérés ne comporte aucune difficulté.

1° *Glycérés obtenus par solution simple.* — On peut citer le glycéré d'iodure de potassium ioduré, contenant :

KI 5 gr., iode 1 gr., glycérine 40 gr.

On dissout le mélange d'iodure et d'iode dans 7 gr. d'eau distillée et à la solution on ajoute la glycérine.

D'après M. Larmande (1), si on remplaçait les proportions

(1) Union pharmaceutique, 1882, page 154.

précédentes par les suivantes, et substituant la teinture d'iode à l'iode, on obtiendrait ce qu'il appelle la *glycérine tonique* et qui conviendrait surtout aux personnes qui ne peuvent pas supporter l'huile de foie de morue.

Teinture d'iode 30 gouttes KI 0 gr. 25 glycérine 290 gr.

On a encore modifié le glycéro-iodo-ioduré.

Ainsi, le docteur Preismann (1) indique deux solutions qu'il emploie dans le traitement des hémorroïdes :

Solution faible	Solution forte
KI 2 gr.	KI 3 gr.
I 0 gr. 2	I 1 gr.
Glycérine 35 gr.	Glycérine 35 gr.

M. Martinet (2) indique comme *glycéré* ou *chlorate de potasse* le glycéro suivant qu'il emploie comme topique désinfectant, mais qui ne conviendrait pas sur les plaies d'un rouge vif, ni sur celles qui sont récentes ou de belle apparence.

ClO^3K 10 gr. Glycérine 100 gr.

M. Devergié (3) donne une formule de glycéro au sel de Bontigny qu'il emploie contre la couperose.

Iodure de chlorure mercurieux 7 gr. 50	H^2O 4 gr.
KI 4 gr.	Glycérine 4 gr.

Triturez dans un mortier l'iodure de chlorure mercurieux avec l'iodure de potassium en ajoutant l'eau goutte à goutte, passez à travers un filtre très petit, ajoutez la glycérine.

(1) Journal de Pharmacie et Chimie, 1893.

(2) Union Pharmaceutique, 1860, page 376.

(3) Union Pharmaceutique, 1867, page 46.

M. de Breyne (1) emploie contre les brûlures le glycé^{ré} suivant :

Hydrate de chaux fraîchement préparé 3 gr.

Glycérine 150 gr. CHCl^3 3 gr.

Cette préparation est incolore, transparente, de consistance sirupeuse, d'odeur agréable et à réaction alcaline suivant les doses de Ca (OH)^2 . On peut remplacer le chloroforme par tout autre narcotique, laudanum, etc. Ce glycé^{ré} calme les douleurs des brûlures provenant de l'inflammation en en diminuant l'intensité.

Le glycé^{ré} au sucrate de chaux (2) peut servir à préparer le liniment oléo-calcaire. On prend :

Chaux vive 80 gram. Glycérine 160

Sucre pulvérisé 160 gram. Eau q. s. pour faire 1000.

On mêle la chaux et le sucre et on ajoute par petites portions 700 gr. d'eau. Après 24 heures de contact, on filtre, on ajoute la glycérine et quantité suffisante d'eau pour faire un litre.

Le *Year book* (1888, p. 219) donne la formule suivante :

CHI^3 pulvérisé 1 gr., H^2O 1 gr., Glycérine 7 gr.

Mettez l'iodoforme dans une bouteille et additionnez d'eau et d'une petite quantité de glycérine, mêlez, remuez et ajoutez le restant de la glycérine. M. Debout (3) emploie contre le prurit de la première dentition, le glycé^{ré} composé suivant :

Glycérine 30 gr., CHCl^3 . . . 0 50 à 1 gr.

Teint. de Safran 0 50 à 1 gr.

(1) Union Pharmaceutique, 1873, page 165.

(2) Union Pharmaceutique, 1877, page 130.

(3) Union Pharmaceutique, 1862, p. 385.

Quelques gouttes en friction, avec la pulpe du doigt, sur les gencives douloureuses des enfants.

Dans le traitement des angines, M. Martin (1) indique de badigeonner la gorge 3 fois par jour avec :

Acide phénique cristallisé	} à 1 gr.	H ² O	} à 50 gr.
Camphre		Glycérine	

M. Lambotte (2) indique un moyen facile et expéditif de préparer une solution de musc dans la glycérine. On mélange la teinture de musc à environ la moitié de son poids de glycérine, on laisse évaporer à l'air libre. Lorsque tout l'alcool est évaporé, on ajoute quantité suffisante de glycérine pour avoir le même volume que celui de la teinture alcoolique employée.

Le *phéno-salyl* antiseptique, très employé aujourd'hui, est aussi un glycé par solution. M. de Christmas (3), son inventeur, donne la formule suivante :

Acide phénique	9	Thymol	$\frac{1}{10}$
Acide salicylique	1	Eucalyptol	$\frac{1}{10}$
Acide lactique	2	Glycérine	25

Avec ces proportions, on obtient, ainsi que l'a remarqué M. Gay, pharmacien en chef des Hôpitaux de Montpellier, un produit qui cristallise rapidement et par suite de très mauvais emploi. Cela l'a conduit à modifier la formule de Christmas et prendre :

Acide phénique.	800	Acide thymique.	20
Glycérine	615	Menthol	20
Acide lactique . . .	400	Eucalyptol	20
Acide salicylique . .	200		

(1) Nouveaux remèdes, 1893.

(2) Journal de Ph^{ie} et Ch^{ie}, n° 2, 1892.

(3) Nouveaux remèdes, 1893, p. 300.

Glycéré par digestion. — On peut dans ce groupe citer le *glycéré au goudron*. M. Peyronnet (1) a présenté un certain nombre d'objections au sujet de la préparation de ce glycéré telle que l'indique le Codex. Il a constaté la formation de grumeaux très difficiles à faire disparaître. En conséquence, il propose la formule suivante :

Glycérine	30 gr.	Goudron purifié	10 gr.
Amidon	5 gr.	Eau	5 gr.

Il délaie l'amidon à froid avec l'eau, ajoute la glycérine et chauffe ensuite jusqu'à consistance d'empois, puis il ajoute le goudron et mêle exactement. Il obtient ainsi un mélange de consistance homogène.

Pour le *glycéré au sulfate de quinine*, on fait dissoudre à une douce chaleur : sulfate de quinine 1 gr., glycérine 40 gr. On obtient ainsi une solution saturée de sulfate, qui, après filtration à chaud, conserve sa transparence par le refroidissement. Ce glycéré se conserve parfaitement bien, il ne possède pas, comme la solution aqueuse, cette opacité caractéristique. Il est miscible à l'eau et peut par conséquent être employé pour introduire le sulfate, soit dans des potions, soit dans des lavements sans avoir recours à une portion quelconque d'acide.

Glycérés par coction. — On peut citer dans ce groupe les glycérés de ciguë, de camomille, de belladone, de jusquiame, etc., qui ne sont pas employés.

Solutés non officinaux, glycéro-alcoolé. — M. A. Petit (2) fait observer que les médicaments actifs ont été jusqu'à ce

(1) Union pharmaceutique, 1875, p. 325.

(2) Journal de Ph. et Ch., mars 1891, p. 227.

jour ordonnés sous forme de granules. Comme il est difficile de préparer des granules dont la composition soit rigoureusement constante, comme, de plus, leur mode d'absorption et leur rapidité d'action varie pour chaque cas particulier, l'auteur conseille de faire des solutions au millième de ces médicaments. Il propose pour cela le véhicule suivant, auquel il donne le nom de *glycéro-alcoolé* :

Glycérine de densité 1250 à 15°. 333 cc.
Eau distillée 147 cc.
Alcool à 95° q. s. p. f. 1 litre à 15°

Au moment où on fait le mélange, il y a contraction et élévation de température.

Ce liquide présente un grand nombre d'avantages. Ainsi 1 centicube pèse 1 gr. De plus 1 gr. ou 1 cc. du véhicule correspondent exactement à 50 gouttes, ce qui permettrait d'administrer les médicaments aux doses de 1/50 de milligramme. Sa conservation est indéfinie, son évaporation est rendue très difficile par la viscosité du mélange. Enfin, sa solubilité complète est assurée dans la plupart des cas, même quand le liquide est étendu d'eau.

De plus, M. Petit a préparé un glycéro-alcoolé de monosulfure de sodium au dixième qui se conserve assez longtemps sans altération sensible, dont 6 cc. représentent 6 gr. et correspondent à peu près à 1 litre d'eau de Cauterets ou des Eaux-Bonnes.

Crèmes. — Le *Moniteur de la pharmacie* (1) indique deux formules de crèmes à la glycérine qui rempliraient, prétend-on, le rôle de bonnes crèmes.

(1) Union pharmaceutique, 1891, p. 433.

Formule 1

Acide borique	1 gr.
Glycérine	24 gr.
Lanoline	5 gr.
Vaseline	70 gr.

Formule 2

Huiles d'amandes douces	10 gr.
Cire végétale blanche	12 gr. 50
Blanc de baleine	16 gr.
H ² O	50 gr.
Glycérine	28 gr.
Acide borique	1 gr. 20

On fait dissoudre l'acide borique dans la glycérine et on mélange la solution à la cire, à l'huile et au blanc de baleine. On fait fondre le tout à une douce chaleur, on verse dans un mortier chauffé, on ajoute immédiatement l'eau et on bat énergiquement. On obtiendrait ainsi une crème qu'on pourrait utiliser contre les crevasses et les gerçures des mains.

On a indiqué un certain nombre d'autres formules ainsi (1) :

Huile d'amandes douces benzoïnées.	400 gr.	} fondez et mélangez avec
Paraffine liquide	80 »	
Cire blanche	30 »	
Glycérine	} à 90 gr.	Essence d'eucalyptus. V g ^{tes}
Eau de roses		Essence de rose . . . III »
Borax.	5 gr.	

Gelées. — On a indiqué un certain nombre de gelées à la glycérine, qui, paraît-il, donneraient de bons produits. Ainsi, avec

Savon blanc.	140 gr.
Glycérine	210 »
Huile d'amandes douces	
blanches, en hiver . . .	1260 gr.
en été . . .	1680 »
Essence de thym	4 »

(1) Chem. a Drugg. 1891, p. 347.

Essence de bergamotte .	8 »
Essence de roses . . .	2 »

On obtient une gelée ferme et transparente.

On trouve aussi (Nouveaux remèdes, 1891, page 354) les deux formules suivantes :

I. Gomme adragante.	3 gr. 60	II. Gélatine . . .	7 gr. 75
Glycérine	60 »	Glucose	30 »
Eau :	120 »	Glycérine . . .	180 »
Extrait de rose .	VI g ^{tes} .	Eau	90 »
		Essence de roses	V gouttes

Mixtures. — Contre les crevassés des mains, on a indiqué de les frotter avec la préparation suivante :

Savon vert. . . .	1 gr.	Glycérine. . .	8 gr.
Teint. de benjoin. .	4 »	Eau de roses.	16 »

Electuaires. — M. Mordagné (1), en employant la glycérine dans la préparation de la thériaque et du diascordium (50 gr. par kilo d'électuaire), a obtenu des électuaires se conservant très bien, et de même consistance qu'au moment de leur préparation.

Pilules. — M. Vigier (2) a constaté que l'addition de glycérine aux masses pilulaires permet d'obtenir des pilules d'une mollesse et d'une consistance convenables. M. Brown (3) indique comme excipient convenant surtout pour le fer, la pepsine et l'aloès, le mélange suivant :

(1) Journal de Pharmacie et Chimie (5), t. II, page 687.

(2) Union pharmaceutique, 1875, p. 97.

(3) Nouveaux remèdes, 1886, p. 79.

Glucose 12 Glycérine 4 Eau 1

M. Rother (1) recommande un excipient, qu'il dit réussir complètement dans la confection des masses pilulaires. C'est un glycérolé de gomme adragante.

Gomme adragante 1 Glycérine 10.

On mélange intimément dans un mortier ; au premier moment le mélange est fluide, mais bientôt il s'épaissit et devient propre à l'usage.

Liniments. — Les liniments obtenus à l'aide de la glycérine se divisent en liniments glycinés liquides et liniments glycinés gélatineux.

Le liniment résolutif de M. Vigier (2) fait partie de la première classe. On l'obtient en faisant macérer pendant 15 jours 1 kilog. de plante entière d'arnica, avec 1 kilog. de glycérine à 30° B. On passe avec expression, on filtre. On obtient ainsi un liquide brun sirupeux et de conservation indéfinie.

La glycérine s'empare de l'arnicine aussi bien que l'alcool, mais ne vaut pas cependant ce véhicule.

On peut préparer le *liniment oléo-calcaire* en se servant d'une observation de M. Carles (3). Il a remarqué que l'addition de 50 pour 1000 de glycérine à l'eau, augmente de près de moitié le coefficient de solubilité de la chaux. Par une addition de 100 grammes, la solubilité est doublée ; avec 200 et au-dessus la quantité de chaux dissoute augmente aussi. A

(1) Journal de pharm. et de chim. (5) XI, p. 686 et Journal de pharm. d'Anvers.

(2) Union pharmaceutique, 1864, p. 35.

(3) Union pharmaceutique, 1873, p. 354.

partir de ce chiffre, elle augmente en proportions irrégulièrement inverses de la quantité de glycérine ajoutée. L'auteur attribue cela à ce fait, que la glycérine et la chaux forment une véritable combinaison très soluble dans l'eau, mais au contraire peu soluble dans la glycérine.

Au point de vue pharmaceutique, ces observations permettent de simplifier le procédé de préparation du liniment oléocalcaire.

Si on emploie, au lieu d'eau de chaux une partie égale d'eau de chaux glycinée à 10 %, on évite l'opération désagréable de la décantation, car on obtient par simple agitation un savon calcaire bien consistant et qui, même au bout de plusieurs semaines, n'a rien perdu de son homogénéité, sans avoir ranci.

Comme type de *glycérinés gélatineux*, on peut citer le liniment siccatif de Pick (1).

C'est un liniment à base de gomme adragante et de glycérine. Prendre :

Gomme adragante pulvérisée	5 grammes.
H ² O distillée, qu'on ajoute peu à peu	100 —
Glycérine	2 —

On peut le préparer soit à chaud, soit à froid. On obtient un corps de consistance sirupeuse. On peut l'appliquer aisément sur la peau en couches fines et uniformes, et il s'y dessèche rapidement en formant un enduit protecteur transparent, qu'on enlève facilement par lavages à l'eau.

On peut aussi y incorporer des substances soit solubles dans l'eau, soit insolubles. Celles-ci, pulvérisées, donnent au liniment la consistance d'une pâte qui se dessèche rapidement. Telles que l'huile de cade, goudron, ichthyol, baume du

(1) Nouveaux remèdes, 1891, p. 349.

Pérou, chrysorobine, oxyde de zinc, iodoforme, iodol, acide salicylique, pyrogallol, naphтол, résorcine, acide borique, mercuriaux.

Pommades. — La glycérine donne, dans cette classe de médicaments, trois genres de produits appelés *glycé rats*, et qu'on peut diviser en *glycé rats amylacés*, *adragants*, *gélatinés*.

Cap et Garot appelèrent le glycé rat d'amidon, le glycé rat simple. On l'obtient à l'aide de l'amidon et de la glycérine. Mais, avant d'indiquer sa préparation, nous avons cru bon de rappeler les observations de M. Zulkowsky (1). Il remarqua que lorsqu'on chauffe un kilo de glycérine concentrée avec 60 grammes d'amidon en poudre, en remuant constamment, les globules d'amidon se gonflent tout d'abord. A 130°, la masse présente une consistance épaisse, mais à 170°, elle redevient parfaitement fluide et l'amidon est entièrement dissous. Après refroidissement de la liqueur, rien ne se précipite. En la versant dans l'eau, on voit l'amidon non altéré se séparer sous forme d'empois. On filtre et l'amidon, qui est devenu soluble, est précipité par l'alcool concentré.

Ces deux modifications de l'amidon sont donc solubles dans la glycérine. Celle-ci exerce une action différente sur l'amidon de blé, celui de riz et la fécule. Elle les dissout également tous trois, mais la fécule est beaucoup plus rapidement transformée en modification soluble.

On obtient le glycé rat simple, en prenant :

Amidon pulv. 10 gr. Glycérine 140 gr.

On délaie l'amidon avec la glycérine dans une capsule de porcelaine, on chauffe le mélange à une température modérée,

(1) Union pharmaceutique, 1881, p. 445.

en le remuant constamment avec une spatule de porcelaine. L'opération est terminée dès que la masse présente la consistance de l'empois et devient homogène. Ce glycérat sert à préparer les glycérats composés.

M. Henry Mayet (1) a reconnu, ce qui a été confirmé plus tard par M. Rozan (2), qu'il vaut mieux, dans cette préparation, employer l'amidon de blé que l'amidon de riz. De plus, il remarqua que la glycérine à 28° est plus propre à convertir l'amidon en empois, que la glycérine à 30° B, indiquée par le Codex.

Les proportions ci-dessus ont reçu bon nombre de modifications, cela n'a rien d'étonnant, car, dans les préparations à base de glycérine, les doses sont des doses magistrales.

M. Barrau (3) indique la préparation suivante, *du glycérat de bismuth*. — Il triture dans un mortier le S.-N. de bismuth, ainsi que l'amidon nécessaire, en y ajoutant, selon la quantité, cinq à six grammes d'eau. D'autre part, il met la glycérine dans une capsule et il chauffe. Lorsque la glycérine est sur le point d'entrer en ébullition, il projette vivement le mélange et retire immédiatement du feu, en agitant à la spatule. Le produit qu'il obtient est d'un bel aspect crémeux.

Glycérats adragants. — On prend :

Glycérine 30 Gomme adragante 19.

On mêle et on chauffe le mélange soit à feu nu, soit au bain-marie. La masse se prend rapidement, à condition de bien agiter. La température de 80° est suffisante pour obtenir une bonne consistance.

(1) Henri Mayet, thèse de l'Ecole de pharmacie de Paris, 1873.

(2) Moniteur pharmaceutique, 1893, p. 1284.

(3) Union pharmaceutique, 1881, p. 497.

La pharmacopée néerlandaise a adopté la formule ;

Glycérine 9 Gomme adragante 1.

On mêle à froid et on laisse reposer 24 heures.

La pharmacopée germanique de 1890, a adopté la formule de M. Bultot (1) et y ajoute de l'esprit de vin, qui procure, paraît-il, un produit de consistance convenable, fixe et de conservation parfaite.

Les proportions indiquées sont :

Arow-root .	2 gr.	Glycérine . . .	30
Eau . . .	q. s.	Gomme adragante	0,25

On chauffe jusqu'à consistance de gelée, en agitant constamment.

Glycérate gélatineux. — Le *Pharmaceutical Record* indique comme bon excipient pour pommades le produit suivant appelé *glyco-gélatine*.

Gélatine, glycérine àà P. E.

Dans ce groupe on peut ranger le produit suivant, qui pourrait aussi avoir sa place aux colles médicamenteuses :

	Colle molle	Colle dure
Oxyde de zinc . . .	15 gr.	10 gr.
Gélatine	15 »	30 »
Glycérine	25 »	30 »
Eau	45 »	30 »

On met le moins possible de gélatine, qui empêcherait l'absorption ; la glycérine facilite l'application, l'oxyde de zinc la rend inaltérable. Avec les corps qui liquéfient facilement la gé-

(1) Union pharmaceutique, 1891, p. 388.

latine (phénol, naphtol) on augmente la gélatine, d'où les deux colles dont la formule est ci-dessus (1).

On peut classer encore ici la préparation suivante de dermatol :

Dermatol		Gélatine	
Oxyde de zinc	ââ 5	Glycérine	ââ 30
		Eau distillée	

Liniment mercuriel. — M. Mounet (2) propose de remplacer la pommade mercurielle du Codex par un glycérat préparé dans les mêmes proportions.

Glycérat d'amidon et Hg : ââ PE

Ce médicament a l'avantage de ne pas graisser la peau, de ne pas rancir. L'extinction du mercure est obtenue aisément.

On a formulé aussi :

Teint. de benjoin 5, Glycérine 5, Lanoline 30.

Glycelæum. — M. Grove (3) donne ce nom à un produit qu'il propose de substituer au glycérat d'amidon et qui contient :

Tourteaux d'amandes douces, séchées, pulvérisées, passées
au tamis de soie 15 grammes.
Glycérine 30 Huile d'olive 90.

On mêle dans un mortier, en se servant d'une spatule et ajoutant l'huile en plusieurs fois. On obtient ainsi une pâte molle demi-gélatineuse, qui s'émulsionne facilement quand on

(1) Nouveaux remèdes, 1889, page 94.

(2) Revue de thérapeutique médico-chirurg., 1893.

(3) Union pharmaceutique, 1868, p. 8.

la mêle peu à peu avec l'eau. Quand on se sert de principes médicamenteux, il faut toujours avoir soin de se servir de liquides et de corps incapables de précipiter l'émulsine. On peut se servir de ce glycéral comme véhicule pour opiat, électuaires, etc.; il paraît démontré qu'avec les huiles de foie de morue, de ricin, de copahu, l'estomac supporte mieux ces préparations, qui sont aussi d'un aspect très agréable.

0,25 de ce glycéral suffisent pour émulsionner 4 grammes d'huile en battant avec une spatule.

Glykowine. — M. Sichel (1) préconise ce nouveau glycéral. On sait que le jaune d'œuf contient une quantité considérable de matière grasse, constituant ce qu'on employait autrefois sous le nom d'huile d'œufs. Ce jaune d'œuf ne se dissout pas dans l'eau, avec laquelle il forme seulement une solution opaque. Il semble se dissoudre dans la glycérine, ou du moins le mélange de ces deux corps est transparent. Il l'appelle *glykowine*. Ce corps est inaltérable, sa consistance est celle du miel, onctueux comme les corps gras, sur lesquels il a l'avantage de se laisser enlever par l'eau. Cette *glykowine* forme à la surface de la peau un vernis qui la protège contre le contact de l'air. Ces propriétés le rendent propre à servir à des pansements de toutes sortes. On l'obtient en mélangeant au mortier

3 de glycérine pure avec 4 de jaune d'œuf

Savon, excipient, glycérine saponifiée. — M. Hebra (2) emploie comme excipient le glycerinum saponatum. Il l'obtient en mêlant intimement à du beurre de cacao ou du suif fondu, la quantité de lessive de soude ($d=1,349$ exempte de carbo-

(1) Union pharmaceutique, 1890, p. 386.

(2) Union pharmaceutique, 1866, p. 196.

nate) exactement suffisante pour neutraliser les acides gras. On abandonne le mélange pendant 24 heures dans un vase couvert. On obtient ainsi un savon neutre, contenant la glycérine éliminée et l'eau de la lessive de soude. On le divise en copeaux minces que l'on fait sécher à 80-100° et l'on fait dissoudre ces copeaux secs dans la glycérine chimiquement pure, au bain-marie. On filtre à chaud. Après refroidissement on a une masse plus ou moins élastique, jaunâtre, inodore, fondant à 36-37°. Ce savon est très soluble dans l'eau et se mêle aisément à d'autres substances. On l'a vanté comme bon excipient pour les pommades et pour la toilette des mains.

Injectons hypodermiques. — La glycérine chimiquement pure a été employée en injection, d'après M. Palzer (1), pour provoquer l'accouchement prématuré et aussi pour lutter contre l'atonie utérine. Le Dr Paul a reconnu que l'emploi de la glycérine pour l'obtention des solutions d'alcaloïdes usités en thérapeutique fournit des produits se conservant longtemps et qui ne sont jamais envahis par les végétations parasitaires.

On l'a utilisé aussi, d'après M. Delpech (2), dans la préparation des lymphes organiques.

Suppositoires : 1° Rectaux. — On a indiqué un grand nombre de formules de suppositoires à la glycérine. Nous nous bornerons à les indiquer sans en apprécier la valeur. Ils produisent tous un léger effet laxatif.

Rémigston (3) emploie :

CO³Na² 40 gr, Acide stéarique 80 Glycérine 1080

(1) Nouveaux remèdes. 1892, p. 420.

(2) Journal de Pharm. et Chim. 1892, p. 447.

(3) Journal de Pharm. et Chim. 1893, n° 6.

On dissout le carbonate dans la glycérine. On ajoute l'acide stéarique. On chauffe avec soin (bain-marie) jusqu'à ce que l'effervescence cesse. On verse ensuite la masse dans un moule pour obtenir 12 suppositoires. Chacun de ces derniers contenant 90 % de glycérine, on doit les mettre à l'abri de l'air. Pour cela on peut envelopper chaque suppositoire d'une feuille d'étain, ou les plonger dans la paraffine fondue, ou les enfermer dans des tubes en verre de la grandeur voulue.

Rutherford Hill (1) emploie :

Gélatine 30 Eau distillée 45 Glycérine 165

On ajoute l'eau à la glycérine et on laisse reposer pendant deux à trois heures. On fond alors la gélatine au bain-marie.

On ajoute la glycérine, et on verse le tout dans des moules. On roule enfin ces suppositoires dans du CO^3Ca .

On a indiqué de plonger (2) ces suppositoires dans un mélange de :

Beurre de cacao fondu, cire fondue : aâ q. s.

pour leur donner une consistance plus ferme.

M. P. Boa (3) recommande l'emploi de suppositoires avec de l'acide borique comme ayant un effet laxatif plus intense que les suppositoires à la glycérine pure.

M. Hackemberger (4) donne deux formules de suppositoires à 90 p. 0/0 et à 50 p. 0/0 de glycérine. On prend :

CO^3Na^2 desséché 4, savon castillien pulv. 2, glycérine 90 : on triture ensemble, on chauffe ensuite au bain-marie jusqu'à disparition de l'écume, on ajoute alors :

(1) Pharmaceutical journal à Transaction. 1891, p. 769.

(2) Nouveaux remèdes. 1893, p. 457.

(3) Year book, 1892, p. 239.

(4) American Pharm. journal. Mars 1892, p. 134.

Stéarine 4.

Chauffez de nouveau jusqu'à disparition de l'écume, filtrez et versez dans des moules.

La 2^e formule contient :

Glycérine 250, H²O 200. Mêlez et ensuite triturez dans ce mélange :

Savon castillien pulv. 30, CO³Na² desséché 15

chauffez au bain-marie jusqu'à disparition de l'écume et ajoutez :

Stéarine 15.

Chauffez de nouveau jusqu'à disparition de l'écume et versez dans des moules.

La supériorité de ces suppositoires sur les autres est due à leur contenu en savon.

Suppositoires vaginaux. — Nous nous contentons de citer les ovules à la glycérine.

Lavements. — On a indiqué la formule suivante :

Sulfate de magnésie.	90
Glycérine	30
Eau	120

Nous avons terminé l'étude des préparations pharmaceutiques de la glycérine. Avant de clôturer ce travail, nous allons donner quelques formules qui pourront être utilisées.

Liqueur cupropotassique. — M. Rossel (1) assure qu'en remplaçant dans la liqueur de Fehling, l'acide tartrique par la

(1) Nouveaux remèdes, 1893, p. 234.

glycérine, on obtient une liqueur cupropotassique de conservation indéfinie. Il propose les chiffres suivants :

Sulfate de cuivre pur.	34 gr. 56	Potasse à l'alcool.	130
Glycérine.	150 gr.	H ² O dist.	Q.S.P.F. 1.000

5 milligrammes de glucose réduisent exactement 1 cc. de cette liqueur.

Mastic à la glycérine. — On obtient un mastic au plomb et à la glycérine, plus dur et plus résistant pour scellements, que le ciment de Portland, de la façon suivante :

On pulvérise très finement la litharge, de façon à obtenir une poudre impalpable, puis on la dessèche complètement à haute température, on mélange alors cette poudre avec de la glycérine, en quantité suffisante pour faire un mortier épais.

Ce mastic se solidifie rapidement, soit à l'air, soit par immersion dans les liquides. Son volume reste sensiblement invariable pendant la solidification. Il résiste sans modification à des températures voisines de 300°. Enfin il adhère fortement aux corps avec lesquels on les met en contact.

Nous voici arrivé à la fin du programme que nous nous étions tracé. Nous n'avons pas la prétention d'avoir épuisé en ces quelques pages, tout ce que l'on sait sur la glycérine.

Nous sommes plus modeste et ne désirons qu'une chose, à savoir que tout faible qu'est ce travail, nos Maîtres puissent y trouver un pâle reflet de leurs bonnes leçons.

LISTE DES PRÉPARATIONS

Monosulfure de sodium.

Nitrate mercurieux.

Phosphate de chaux précipité.

Hyposulfite de baryum.

Fulmicoton.

Extrait de belladone.

Onguent populeum.

Nitrate de bismuth.



VU ET PERMIS D'IMPRIMER
Montpellier le 1^{er} novembre 1893.
Le Recteur :
J. GÉRARD.

VU ET APPROUVÉ :
Montpellier le 20 novembre 1893.
Le Doyen :
DIACON.

